



Universidade de Departamento de Química
Aveiro

2010/2011

Daniel Gomes dos Santos **Impacto dos fogos florestais na adsorção
de Fósforo ao solo**



**Universidade de
Aveiro**

2010/2011

Departamento de Química

**Daniel Gomes dos
Santos**

**Impacto dos fogos florestais na adsorção de
Fósforo ao solo.**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Qualidade, realizada sob a orientação científica do Doutor Valdemar Inocêncio Esteves, Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e Doutora Marta Otero Cabero, Investigadora Auxiliar no CESAM.

Dedico este trabalho aos meus pais por todo o amor, carinho, apoio e também pela educação e oportunidades que sempre me deram.

o júri

Presidente

Prof. Doutor Artur Manuel Soares da Silva
Professor catedrático do Departamento de Química
da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Isabel Lillebo
Investigadora Auxiliar do Departamento de Biologia /
CESAM

Doutora Marta Otero Cabero
Investigadora do Departamento do Departamento de
Química / CESAM

Prof. Doutor Valdemar Inocêncio Esteves
Professor auxiliar do Departamento de Química da
Universidade de Aveiro

agradecimentos

Aos meus pais, por tudo que fizeram e continuam fazendo por mim, pelo imenso amor e carinho proporcionados em todos os momentos, pelo apoio, incentivo e esforço que sempre fizeram para que eu pudesse estudar.

Aos meus orientadores, professor Valdemar Esteves e a Doutora Marta Otero, à Doutora Ana Lillebo por pelos conselhos, ensinamentos, paciência e por todo o encorajamento sem os quais não seria possível concluir este trabalho.

Aos meus colegas de laboratório, à Ana Cristina e Patricia Calapez e à Doutora Teresa Caldeira por toda a sua paciência, ajuda e partilha de conhecimentos.

Palavras-chave

Fósforo, adsorção, solos, fogos florestais

resumo

O impacto dos fogos florestais na adsorção do P na camada superficial do solo (0-3 cm) foi avaliado através do estudo da cinética e do equilíbrio. O objectivo da dissertação é estudar a problemática associada aos fogos florestais focando nas alterações que o solo sofre e que afectam a adsorção de P, estudar a velocidade de adsorção de P em solos queimados e não queimados, tratando de descrever os resultados utilizando as equações de Lagergren e de pseudo segunda ordem e estudar a relação entre o P adsorvido e o P na solução do solo no equilíbrio, utilizando as isotermas de Freundlich e de Langmuir. Os fogos florestais provocam alterações nas características químicas e físicas do solo. Algumas destas a percentagem de fracção fina, o pH, quantidade de metais, Fe, Al e Mn (óxidos e totais) e a quantidade de matéria orgânica, podem alterar a adsorção de P. De acordo com os resultados obtidos, a fracção fina aumenta nos solos queimados em relação aos não queimados, logo com a diminuição do tamanho das partículas maior é a sua superfície específica e maior a adsorção de P, o pH do solo não sofre alterações significativas após o fogo, pelo contrário, o aumento da quantidade de metais, Fe, Al e Mn (óxidos e totais) nos solos queimados aumenta a adsorção de P, devido a que o oxigénio presente no grupo fosfato tem grande afinidade com os metais presentes no solo e por último, a diminuição da quantidade de matéria orgânica nos solos queimados irá promover o aumento da adsorção de P, porque grupos carboxílicos presentes na matéria orgânica são responsáveis pelo bloqueio dos sítios de carga positiva dos óxidos de Fe e Al, diminuindo assim os locais de adsorção. Os modelos de pseudo-segunda ordem e de Langmuir são os que se ajustam aos resultados obtidos, para representar a relação entre o P adsorvido e o P na solução do solo ao longo do tempo e no equilíbrio, respectivamente.

keywords

Phosphorus, adsorption, soils, wildfires

Abstract

The impact of forest fires in the adsorption of P in the surface soil layer (0-3 cm) was evaluated by studying the kinetics and equilibrium. The aim of the dissertation is to study the problems associated with forest fires focusing on changes that the soil becomes that affect the adsorption of P to study the adsorption of P in soils burned and unburned, trying to describe the results using the equations Lagergren and pseudo second order and study the relationship between P and P adsorbed in the soil solution at equilibrium isotherms using the Freundlich and Langmuir. Forest fires cause changes in the chemical and physical characteristics of the soil. Some of the percentage of fine fraction, pH, amount of metals, Fe, Al and Mn (oxides and total) and the amount of organic matter can alter the adsorption of P. According to the results, the fine fraction increases in burned soils compared to non-burned, then with decreasing particle size the greater its specific surface area and higher adsorption of P, soil pH does not change significantly after fire, however, the increased amounts of metals, Fe, Al and Mn (oxides and total) in burned soils increases P adsorption, because the oxygen in the phosphate group is closely related to the metals in the soil and finally, reducing the amount of burned organic matter in soils will promote increased P adsorption, because carboxylic groups present in organic matter are responsible for blocking of sites of positive charge of Fe and Al oxides, thereby lowering the local of adsorption. The models of pseudo-second order and Langmuir are the ones that fit the results to represent the relationship between P and P adsorbed in the soil solution over time and equilibrium, respectively.

Abreviaturas

Abs - Absorvância

PI – Fósforo inorgânico

PO – Fósforo orgânico

PT – Fósforo total

rpm – Rotações por minuto

NQ – Não queimado

QBI – Queimado baixa intensidade

QAI – Queimado alta intensidade

Símbolos químicos

Al – Alumínio

Ca – Cálcio

Fe – Ferro

Mn – Manganésio

P – Fósforo

Índice

Introdução	18
1 - Fogos florestais	19
• Impactos	19
• Efeitos nos solos	20
2 - Solos	21
• Conceito geral	21
• Constituintes do solo	22
• Composição química do solo	23
3 – Fósforo: um nutriente essencial	26
• Importância do P nos ecossistemas	26
• Ciclo Biogeoquímico de P	27
• Forma e distribuição de P no solo	28
4 – Fenómenos de adsorção	29
• Conceito geral	29
• Adsorção no solo	30
5 – Adsorção de P no solo: factores que influenciam o processo	31
• O pH	31
• A fracção fina	32
• Quantidade de Fe, Al e Mn	32
• A matéria orgânica	33
Materiais e Métodos	34
1 – Solos	35
2 – Equipamentos Utilizados	38
3 – Lavagem do material de laboratório	38
• Preparação do Detergente Derquim 2,5 %	38
• Preparação de uma solução de HCl 2 M	38
4 – Tratamento das amostras	39
5 – Caracterização dos solos	39
• Determinação da fracção fina	39
• Humidade	39

• LOI (“loss on ignition”).....	40
• pH	40
• Condutividade.....	40
• Determinação dos óxidos de Fe e Mn	40
• Determinação do Fe, Mn e Al totais.....	41
• TOC	41
6 – Determinação analítica de P	42
• Preparação do reagente complexante	42
• Recta de Calibração	43
7 – Estudo da adsorção de P no solo.....	44
7.1 – Estudo cinético da adsorção de P no solo	46
• Preparação das Experiências	46
• Preparação dos Brancos	47
• Preparação dos Controlos	47
• Filtração	47
7.2 – Estudo do equilíbrio da adsorção de P no solo	48
• Preparação das Experiências	49
• Preparação dos Brancos	49
• Preparação dos Controlos	49
• Filtração e Determinação analítica de P	49
8 – Modelos Utilizados.....	50
8.1 – Modelos Cinéticos	50
• Modelo de pseudo-primeira ordem ou de Langergren	50
• Modelo de pseudo-segunda ordem	51
8.2 – Modelos de isothermas do equilíbrio.....	52
• Modelo de Freundlich.....	52
• Modelo de Langmuir	53
Resultados e Discussão.....	55
1 – Caracterização do solo.....	56
• Percentagem da fracção fina.....	56
• Humidade do solo	57
• pH	58
• Condutividade.....	59

• Quantidade de Fe, Al e Mn (óxidos e totais).....	60
• Matéria orgânica.....	62
2 – Estudo cinético da adsorção de P no solo.....	65
3 – Estudo do equilíbrio da adsorção de P no solo	66
4 – Cálculos e ajustes dos modelos aos resultados obtidos.....	69
Conclusão.....	74
Referências	76
Anexo	80

Introdução

1 - Fogos florestais

Impacto

Actualmente, as florestas sofrem diversos tipos de agressões, estas podem ter carácter abiótico, como a temperatura, vento, as radiações solares ou origem antropogénica, como o abate indiscriminado de árvores, incêndios, chuvas ácidas etc., que levam à degradação dos ecossistemas.

«Incêndio é uma combustão que se desenvolve sem controlo, no espaço e no tempo» (*Trabaud et al., 1992*). A combustão é uma reacção química em cadeia, isto é, resulta da combinação que se dá entre uma substância (o combustível) e um comburente (o oxigénio do ar) com a libertação de calor. O incêndio florestal pode-se assim definir como a combustão livre e generalizada da massa combustível existente (ervas, folhas, arbustos, árvores...) nas áreas florestais (*Correia et al., 1989*).

Os incêndios florestais provocam diversas alterações no meio ambiente, susceptíveis de causar impacto ambiental negativo, resultando na destruição da paisagem, a perda de grande parte das reservas florestais e do comprometimento do equilíbrio ecológico. O grau de destruição e os impactos causados por incêndios florestais dependem da intensidade, duração, frequência, forma e da extensão dos incêndios (*Pelayo et al., 2006*). Outros factores que condicionam o desenvolvimento dos incêndios florestais são a composição, a dimensão das florestas e as características do solo.

Todos os anos, especialmente na época quente, habituamo-nos a assistir, à destruição de milhares de hectares de florestas em todo mundo, consumidas pelo fogo e, por consequência levam à alteração dos ecossistemas.

Os impactos imediatos relacionam-se directamente com a combustão do material lenhoso e da vegetação presente, a qual vai levar à destruição da fauna e formação de densas colunas de fumo, que poluem a atmosfera.

Após um incêndio, mesmo as árvores menos afectadas pelo fogo, normalmente ficam mais debilitadas, verifica-se uma redução no seu crescimento, tornando-se mais vulneráveis e são facilmente atacadas por doenças e pragas. As árvores queimadas são normalmente cortadas e os seus tronco retirados, provocando diversos desequilíbrios para a área florestal atingida, pois a inexistência de vegetação vai provocar a alteração

da atmosfera junto ao solo acentuando as amplitudes dos valores de temperaturas e humidade relativa do ar, bem como a velocidade do vento.

Existe um grupo extenso de aspectos subjacentes “problemática dos incêndios florestais” em que algumas ciências, como a química, a biologia etc. que podem dar o seu contributo para a sua compreensão (Alexandre *et al.*, 1998).

Efeitos nos solos

Os incêndios florestais vão provocar diversas alterações nas características do solo. As propriedades físicas e químicas, a porosidade, a permeabilidade, a temperatura, a humidade, o teor de matéria orgânica e a quantidades de P e os diversos nutrientes existentes no solo vão ser afectados, bem como o pH (Vizcaíno *et al.*, 1997). A matéria orgânica existente no solo é completamente destruída nas camadas superficiais ou sofre alterações na sua composição e como consequência, diminui a actividade microbiana, enzimática, bem como o pH do solo. O P e os outros nutrientes são geralmente depositados no solo, após o incêndio, devido à libertação do P e dos outros nutrientes presentes no tecido das plantas, mas são vulneráveis à perda por erosão (Thomas *et al.*, 1993).

Os efeitos mais significativos dos fogos florestais, que provocam danos irreversíveis na área florestal afectada, são os que têm a ver com a erosão do solo. A erosão é um processo natural de desagregação, decomposição e remoção de partículas do solo ou fragmentos rochosos, pela acção combinada da gravidade, da água, vento e ou pelos organismos. A erosão destrói diversos constituintes do solo e altera assim, a composição química e física do solo.

Em solos onde a densidade florestal é elevada, a erosão é muito baixa ou quase inexistente. Quando uma zona florestal é atingida por um incêndio, deixa o solo exposto e a erosão torna-se severa, podendo levar à sua desertificação. O risco de erosão do solo ser severa ou não, depende da capacidade de regeneração vegetal da zona afectada. E a regeneração vegetal depende, em grande medida, da disponibilidade de nutrientes.

2 - Solo

Conceito geral

O solo é um corpo não consolidado, que cobre a superfície terrestre, entre a litosfera e a atmosfera. Os solos são constituídos por proporções e tipos variáveis de minerais, gases, água e matéria orgânica. O solo é o produto do intemperismo sobre o material rochoso, cuja transformação se desenvolve num determinado relevo, clima e ao longo do tempo. Este é constituído por matéria mineral sólida a que está associada matéria orgânica em quantidade variável. O solo é um recurso finito, limitado e não renovável, face à sua taxa de degradação potencialmente rápida, a qual tem vindo a aumentar nas últimas décadas (pela pressão crescente das actividades humanas) em relação à sua taxa de formação e regeneração natural que é extremamente lenta. A formação de uma camada de solo de 30 cm leva 1000 a 10000 anos a estar completa (*Mendonça et al., 2006*).

Os diversos fenómenos naturais como, os vulcões, os sismos e acções metamórficas com estes relacionados, vão acentuar os fenómenos de erosão do solo que levam à desagregação e transporte, provocados pelos diversos agentes climáticos, os quais afectam a configuração da superfície terrestre. O solo sofre diversas modificações complexas sob a acção de diversos agentes climáticos, como o vento, as chuvas, as secas e as variações de temperatura (Verão, Inverno etc.).

Os produtos da desintegração de rochas consolidadas são arrastados e redistribuídos. Deste modo, as novas porções da litosfera ficam ao alcance dos agentes atmosféricos, ao passo que os sedimentos acumulados ficam sujeito a novas alterações: desintegração ou consolidação, a que se pode seguir um novo ciclo de desagregação, transporte e depósito.

O solo representa uma superfície instável neste processo geológico. Trata-se dum sistema dinâmico constituído por componentes sólidos líquidos e gasosos de natureza mineral e orgânica, que ocupa a maior parte das superfícies continentais do planeta. O solo está sujeito a constantes transformações resultantes dos processos de adição, remoção, translocação de natureza química, física e biológica. Em resumo, o solo é resultado das interacções entre a atmosfera, biosfera e litosfera, como demonstrado na Figura 1 (*Mendonça et al., 2006*).

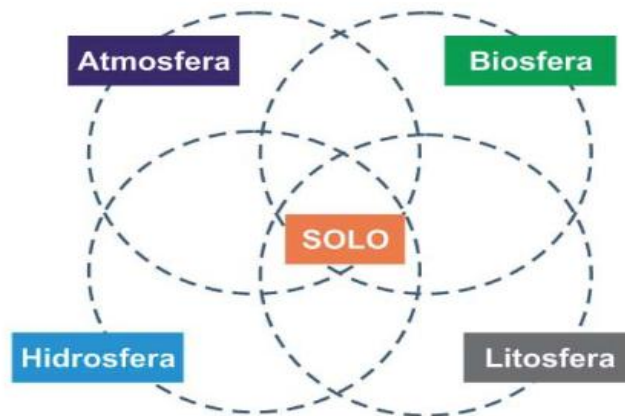


Figura 1- O solo como um sistema aberto (retirado de *Mendonça et al., 2006*)

Constituintes do solo

Os solos são constituídos por uma parte sólida, a matriz, uma parte líquida, a solução do solo e uma gasosa, denominada atmosfera do solo. O solo caracteriza-se pela composição e características destas frações mas, principalmente, da sua matriz. A matriz é constituída pela matéria mineral e matéria orgânica. Na maioria dos solos, a matéria orgânica está associada à matéria mineral sólida. O solo pode ser quase desprovido de matéria orgânica ou, ser formado principalmente por esta, com pouca matéria mineral associada. Em qualquer um dos casos, os solos contêm proporções variáveis de água com substâncias dissolvidas (solução do solo) e ar (atmosfera do solo).

A matéria mineral do solo é constituída por minerais primários e por minerais secundários, resultantes da rocha mãe ou da alteração dos minerais primários, nomeadamente os minerais de argila, óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro, e em vários casos, carbonatos de cálcio, magnésio, etc. São fragmentos ou partículas de formas e dimensões variáveis, desde pedras e cascalho até minerais tão finos que apresentam propriedades coloidais. As variações de formas e dimensões das partículas constituintes do solo permitem definir a sua textura.

Os minerais primários encontrados no solo provêm da rocha mãe a partir do qual esse solo se formou, persistindo mais ou menos inalterados, constituídos por quartzo, feldspatos, apatite, calcite, zircão, magnetite etc. A natureza e a proporção de minerais primários num determinado solo dependem, da composição da rocha-mãe e do tipo de solo.

Os minerais secundários formam-se no solo devido a três processos:

- Por sínteses *in situ* dos produtos resultantes da meteorização dos minerais primários menos resistentes;
- Por alteração da estrutura de determinados minerais primários *in situ*;
- Herdados directamente da rocha mãe (*Costa et al., 1991*).

Os minerais secundários que se encontram em maior abundância no solo são os minerais de argila (silicatos de alumínio no estado cristalino), silicatos não cristalinos, óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio (em certos solos também de manganês e de titânio) e carbonatos de cálcio e de magnésio (*Costa et al., 1991*).

A matéria orgânica do solo constitui um sistema complexo constituído por resíduos de plantas ou animais com vários graus de decomposição (dependendo da actividade dos microrganismos), produtos excretados pelos organismos vivos, incluindo substâncias no estado coloidal. A matéria orgânica é habitada por um grande número de microrganismos em actividade.

A água e o ar do solo ocupam os espaços intersticiais existentes entre as partículas do solo, entre agregados de partículas cuja forma, dimensões, caracterizam a sua estrutura. As proporções de água e ar no solo podem variar consideravelmente num curto período de tempo. A quantidade de substâncias dissolvidas na água do solo e a sua proporção relativa variam constantemente, mas só parte das substâncias potencialmente solúveis que se encontram em solução (*Costa et al., 1991*).

Composição química do solo

A matéria mineral do solo é constituída principalmente por oxigénio, silício, alumínio e ferro. Na maior parte dos solos, os óxidos de silícios, alumínio e ferro constituem aproximadamente 90% do peso seco da fracção inorgânica. O cálcio, magnésio, sódio, potássio, titânio, P, enxofre, cloro e outros elementos, expressos na forma de óxidos, constituem assim, em geral, menos de 10% do peso seco da fracção mineral do solo, excepto em solos com elevado teor de carbonato de cálcio.

A proporção de azoto nos solos depende do teor da matéria orgânica presente no solo. A fracção orgânica dos solos contem vulgarmente mais 5% do azoto, e como regra 5 a 60% do fósforo e 2 a 3% do enxofre totais (*Costa et al., 1991*).

Nos solos orgânicos, os compostos orgânicos constituem, em espessura maior ou menor do solo ou mesmo em todo ele, desde 20 a 30% até mais de 90% do peso seco.

A matéria orgânica inclui uma grande variedade de seres vivos, desde as bactérias e fungos, bem como a matéria resultante da sua própria actividade e decomposição. São os organismos dos solos, em particular os microrganismos, os responsáveis pela decomposição dos resíduos orgânicos, bem como um dos factores responsáveis pela síntese de substâncias orgânicas de elevada estabilidade, incorporadas pelas substâncias húmicas, principal constituinte do húmus que contribuem para a capacidade de retenção de água, de nutrientes e para o poder tampão do solo (*Lima et al., 2007*).

As substâncias húmicas são as substâncias orgânicas naturais encontradas na natureza em maior quantidade, sendo responsáveis pela maior parte do carbono orgânico presente no solo (*Correia et al., 1989*). As substâncias húmicas podem ser divididas em três fracções, baseadas na solubilidade em água: a humina, fracção insolúvel a qualquer valor de pH, ácidos húmicos, fracção insolúvel para valores de pH inferiores a 2 e os ácidos fúlvicos, fracção solúvel a qualquer valor de pH.

Existem nos solos, diversos compostos orgânicos com enxofre (e. g. aminoácidos sulfurados) e com azoto (e. g. aminoácidos). Por outro lado, mais de 60% de P que se encontra no solo é de natureza orgânica (fosfolípidos das membranas celulares e DNA) (*Correia et al., 1989*).

O solo serve de suporte as plantas terrestres que nele desenvolvem as suas raízes e dele obtêm grande parte dos elementos nutritivos de que precisam. São considerados essenciais para o desenvolvimento das plantas verdes, pelo menos os seguintes dezasseis elementos: C, O, H, N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, B e Cl (*Costa et al., 1991*).

À excepção do oxigénio e do carbono que são fixados na parte aérea das plantas, a maior parte dos elementos nutritivos são normalmente obtidos do solo pelas raízes. O carbono é obtido sob forma de dióxido de carbono, sendo este fundamental para o processo de fotossíntese. No caso, do hidrogénio e também do oxigénio, estes podem ser obtidos, a partir da água presente solo e os elementos nutritivos minerais são absorvidos da solução do solo.

Os elementos nutritivos, consoante as proporções em que se encontram normalmente nas plantas, dividem-se em macronutrientes (C, O, H, N, P, K, Ca, Mg, S) e micronutrientes (Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, B, Cl) (*Costa et al., 1991*).

Do ponto de vista da nutrição vegetal, os principais elementos nutritivos no solo podem-se encontrar nas seguintes formas: não disponível, permutável e dissolvida. A

forma não disponível corresponde ao caso do elemento fazer parte de um composto e não poder ser absorvido pelas raízes sem considerável alteração ou decomposição do composto. A forma permutável é a de iões adsorvidos na superfície de partículas da fracção mineral sólida ou da fracção orgânica, assimilável pelas plantas. Os elementos dissolvidos na água do solo constituem normalmente a forma mais disponível dos nutrientes (*Costa et al., 1991*).

Além dos macronutrientes e micronutrientes, as plantas contêm outros elementos ainda em quantidades apreciáveis: sódio, iodo, cobalto, silício e alumínio.

Dependendo da sua composição, os solos poderão ser mais ou menos ácidos ou básicos. A tabela 1 mostra a designação do solo em função do pH.

Tabela 1 - Designações do solo para os diferentes valores de pH (*Correia et al., 1991*)

<i>pH do solo</i>	<i>Designação</i>
4,5 ou menos	Hiperácido
4,6-5,5	Ácido
5,6-6,5	Subácido
6,6-7,5	Neutro
7,6-8,5	Subalcalino
8,6-9,5	Alcalino
9,6 ou maior	Hiperalcalino

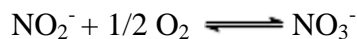
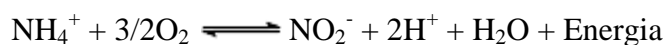
O solo torna-se, ácido à medida que os iões Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} e Na^{+} são lixiviados do perfil dos solos, mais rapidamente do que eles são repostos pelo desgaste dos minerais, tornando-se nestas circunstâncias os iões H^{+} e Al^{3+} predominantes nas superfícies de permuta.

As principais causas de acidificação são (*Correia et al., 1989*):

1 - Pela oxidação microbiana produzem-se, a partir da matéria orgânica, resíduos húmicos com grupos carboxílicos e fenólicos, ocorrendo a dissociação de prótons.

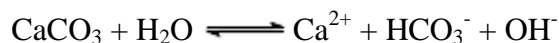


2 - A nitrificação dos iões NH_4^+ produz iões H^+ e NO_3^- :



3 - Quantidades maiores de aniões na solução do solo

Com a adição da cal ao solo ácido o pH sob lentamente devido à seguinte reacção:



3 – Fósforo: um nutriente essencial

Importância do P nos ecossistemas

O P é considerado um elemento químico essencial, pois intervém em processos vitais para os seres vivos, desempenhando um papel muito importante no metabolismo (Wetzel *et al.*, 1993). Em comparação com outros macronutrientes necessários, o P é o menos abundante de todos e por essa razão é muitas vezes o primeiro elemento a limitar a produtividade biológica (Wetzel *et al.*, 1993).

Na natureza, o P pode ser encontrado nos seres vivos, como componente estrutural dos ácidos nucleicos de genes e cromossomas, assim como de muitas co-enzimas, fosfoproteínas e fosfolipídios. Nos solos, a sua origem resulta da desintegração e decomposição da rocha matriz, embora algumas contenham pouco P na sua constituição. Por outro lado, nos solos, o P encontra-se adsorvido a complexos inorgânicos como argilas, carbonatos e hidróxidos de ferro, à matéria orgânica morta ou constituindo agregados macro-orgânicos. O fósforo presente no solo pode ter origem animal ou proceder da adubação química. Porém, trata-se do nutriente mais utilizado na adubação, devido ao défice de P nos solos e grande parte do elemento fica fortemente fixado ao solo, não estando disponível para absorção pelas plantas (McGechan *et al.*, 2002).

O P, na planta, apresenta uma grande mobilidade. As plantas quando jovens absorvem maiores quantidades de P ocorrendo um crescimento rápido e intenso das raízes em ambientes com níveis adequados do nutriente.

Ciclo biogeoquímico de P

O P, como nutriente, é o principal factor limitante para os organismos autotróficos, tanto no meio aquático dulceaquícola como na superfície terrestre (*Odum et al., 1997*). Os grandes depósitos de P são as rochas vulcânicas. Como vemos na figura 2, por erosão das rochas vulcânicas, o P depositado nelas é libertado para os ecossistemas na forma de P inorgânico. Este é absorvido pelos produtores primários na forma de ortofosfatos e é incorporado na estrutura de diversas moléculas orgânicas, passando para outros níveis tróficos através da cadeia alimentar. O PO é devolvido ao solo através da acção de microrganismos decompositores, sendo a biomassa e os excrementos transformados em ortofosfatos minerais, ficando desta forma novamente disponíveis para os produtores primários. Contudo, grandes quantidades de fosfatos são lixiviados e arrastados para o mar, onde uma parte se deposita nos sedimentos superficiais e outra parte se perde nos sedimentos profundos.

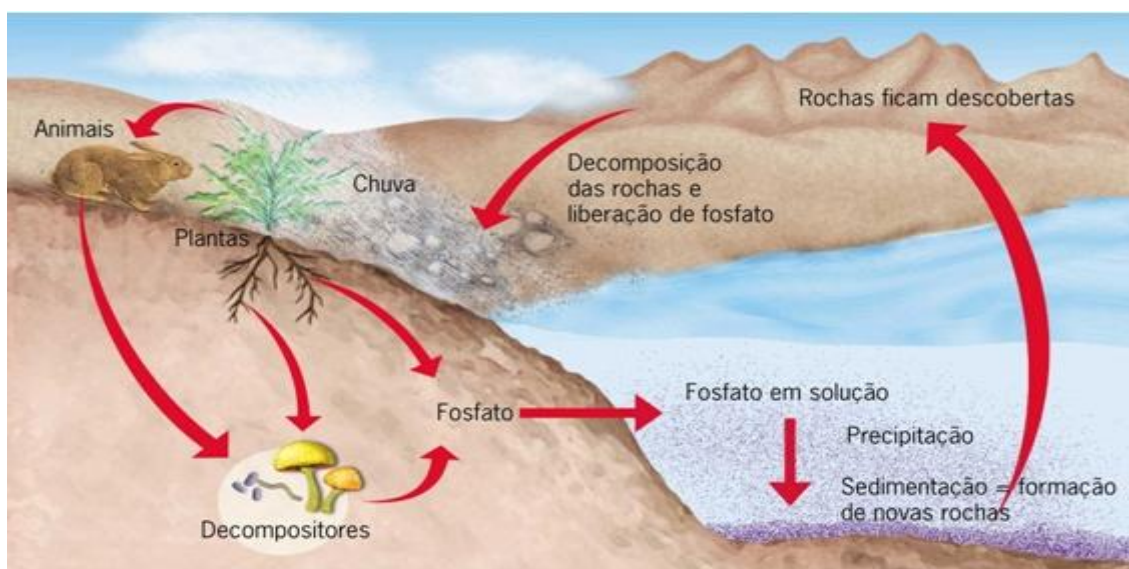


Figura 2 - Ciclo do fósforo (retirado de César *et al.*, 1998)

Através da acção das aves marinhas, que se alimentam principalmente de peixe, ou através do transporte de peixe para a terra, pela acção de animais e do homem, o P é devolvido ao ciclo (*Odum et al., 1997*).

Formas e distribuição de P no solo

No solo, a quantidade de P varia entre 500 e os 2500 kg ha⁻¹ dos quais 15 a 70% encontra-se fortemente adsorvido sob formas inorgânicas insolúveis, sendo o restante P de natureza orgânica, sobretudo proveniente de organismos do solo e da mesofauna (Correia *et al.*, 1989).

Os microrganismos do solo podem mineralizar o PO, transformando-o em moléculas inorgânicas menos complexas. Os ortofosfatos (H₂PO₄⁻ e HPO₄⁻²) que são libertados pela mineralização, são rapidamente adsorvidos pelas partículas do solo (fixação do fosfato). Os fosfatos são imobilizados rapidamente pelos microrganismos do solo, por adsorção e por precipitação dos fosfatos de Ca, Fe e Al. Há no entanto alguns fosfatos que podem facilmente ser desorvidos, para além dos fosfatos que se encontram em solução, constituindo o P lábil, ao contrário do fósforo insolúvel que constitui o P não lábil (Gama *et al.*, 2002).

Nos solos a proporção do PO e do PT é muito variável. As fontes orgânicas de P são restos de plantas, animais e organismos do solo que após degradados se tornaram em matéria orgânica do solo (rica em nutrientes como: P, N, S e micronutrientes). As fontes inorgânicas são os fertilizantes e o próprio solo. As plantas absorvem o PI (fosfato) da solução do solo, que é alimentada por fontes inorgânicas e orgânicas de P. As formas orgânicas de P fazem parte da matéria orgânica do solo e quando mineralizada pelos microrganismos do solo torna-se em formas inorgânicas, isto é, fosfato que pode ser absorvido pelas plantas (Sharpley *et al.*, 1995).

A figura 3 mostra as formas de fósforo no solo, mostrando sua dinâmica e as diferentes interações.

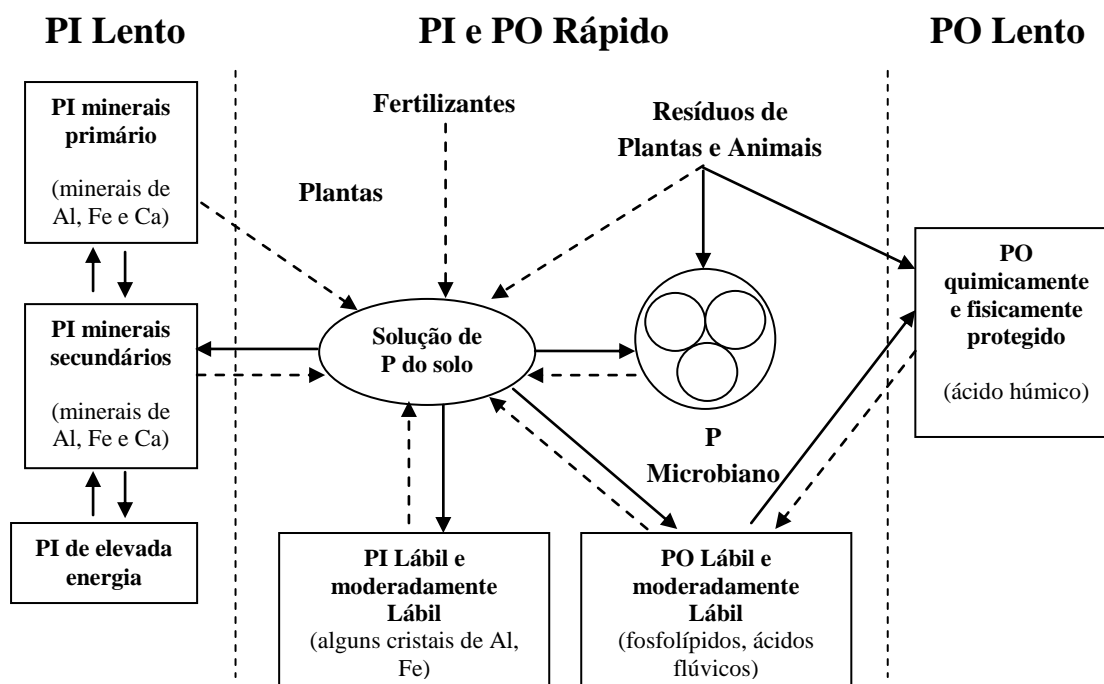


Figura 3 – Dinâmica do fósforo no solo (adaptado de *Sharpley et al., 1995*).

4 – Fenómenos de adsorção

Conceito geral

Muito brevemente, adsorção é a acumulação de uma substância em interface. Pode ocorrer com todos os tipos de interface, tais como gás-sólido, líquido-sólido, líquido-gás, solução α – solução β . Assim, o processo de adsorção é a fixação de iões e moléculas presentes num líquido ou num gás, numa superfície sólida, ou, menos frequentemente, líquida. Chama-se adsorvato a substância adsorvida (iões, átomos ou moléculas) e adsorvente àquela superfície que adsorve. A diferença entre absorção e adsorção é que esta última refere-se à ligação de uma ou mais camadas iónicas ou moleculares à superfície do sólido (sem nenhuma difusão para dentro do sólido, como é o caso da absorção). O fenómeno inverso ao da adsorção é chamado de dessorção e é aquele pelo qual, moléculas ou iões que estavam adsorvidos numa superfície dum sólido, separam-se da mesma e voltam ao seio do fluído circundante. A adsorção e dessorção são processos que ocorrem em simultâneo. Em determinadas condições, quando adsorvente e adsorvato entram em contacto a adsorção predomina sobre a dessorção (e a concentração de adsorvato no fluído circundante diminui

progressivamente) até que o equilíbrio entre ambos os processos é atingido (e a concentração de adsorvato no fluído circundante permanece constante) (*Mendonça et al., 2005*).

As forças de atracção entre adsorvato e adsorvente podem ser de diversos tipos e permitem definir as seguintes categorias de adsorção:

Adsorção química, também pode ser chamada quimissorção, adsorvato une-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas (geralmente covalentes) e tende a acomodarem-se em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o adsorvente.

Adsorção física, também pode ser chamada fisissorção, o adsorvente e adsorvato interagem por interacções de Van der Waals, que apesar de serem interacções de longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas. Uma molécula fisicamente adsorvida retém sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície.

Adsorção por pontes de hidrogénio é uma ligação entre dois átomos altamente electronegativos através do átomo de hidrogénio (isto, é o átomo de hidrogénio fica entre os dois átomos como se fosse uma ponte que os interliga). As forças de adsorção nas ligações de hidrogénio são intermédias entre as adsorções químicas e as físicas (*Marchi et al., 2001*).

Adsorção no solo

No solo, os adsorventes são os colóides, as partículas de pequenas dimensões, que podem ter origem mineral, como os minerais de argila, óxidos de ferro e alumínio e de titânio, ou de origem orgânica, como as substâncias húmicas. Os adsorvatos possíveis são as moléculas de água, os iões e outras moléculas presentes na solução do solo, como podem ser os nutrientes ou as moléculas orgânicas de pesticidas e herbicidas.

A adsorção ocorre tanto na presença como na ausência de cargas eléctricas na superfície do colóide. O adsorvato pode estabelecer ligação por pontes de hidrogénio ou por ligações electrostáticas covalentes. Na ligação por pontes de hidrogénio, o átomo desse elemento serve como ponte de ligação entre duas substâncias. A ligação electrostática resulta da atracção electrostática entre as cargas eléctricas de iões (adsorvato) e as do sinal contrário dos colóides do solo. A ligação covalente é formada

quando dois electrões, cada um proveniente de um átomo, são compartilhados igualmente pelos dois núcleos atômicos. Normalmente, a adsorção de bases (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) pelos colóides do solo é tratada como um fenómeno ligado à troca catiónica, sendo o termo adsorção reservado para os aniões, metais pesados e certos compostos orgânicos, como integrantes dos pesticidas (Souza *et al.*, 1995).

Hingston propôs um modelo para a adsorção aniónica, no qual separam a adsorção aniónica em específica e não específica.

A adsorção aniónica não específica representa efectivamente um fenómeno de superfície. Com a diminuição do pH, a superfície activa adsorve o excesso de protões, passando a apresentar carga líquida positiva, que seria responsável pela adsorção não específica de aniões. Na adsorção específica ocorre na superfície do óxido de ferro e envolve a ligação química entre o átomo de ferro do óxido e o átomo de oxigénio do fosfato (Marchi *et al.*, 2001).

5 – Adsorção de P ao solo: factores que influenciam o processo

O processo de adsorção de P ao solo é influenciada pela natureza do solo, o qual está relacionada com diversos factores pH, tamanho das partículas, quantidade de Fe, Al e Mn (óxidos e totais), a matéria orgânica são os factores que têm maior influência no processo de adsorção (Bahia Filho *et al.*, 1983, Walling *et al.*, 1987).

pH do solo

O pH do solo é um dos factores que afectam a adsorção de P no solo. Quanto maior for o valor pH do solo, menor vai ser a adsorção de P. Com o aumento do pH, a concentração e actividade dos iões OH^- em solução aumenta, promove a precipitação de ferro e alumínio, diminuindo assim a formação de complexos de P com o Fe e com o Al, devido à desprotonação dos grupos OH as cargas negativas expostas nas argilas e na matéria orgânica, vai originar a repulsão entre o fosfato e a superfície do adsorvente e diminuindo a adsorção de P.

Utiliza-se a calagem para aumentar os valores de pH do solo, contudo, se a quantidade de calcário for em excesso, vai ocorrer a formação de fosfatos de cálcio de baixa solubilidade e precipitação de P, explicando o aumento da adsorção de P (Souza *et al.*, 2006).

A fracção fina

Outro factor que interfere na capacidade da adsorção de P é o tamanho das partículas do solo. As pequenas partículas têm uma grande área de superfície específica e possuem uma elevada capacidade de adsorção. Uma vez que a adsorção é um fenómeno de superfície, quanto maior for a percentagem fina presente no solo, maior vai ser a adsorção de P. Então a capacidade de adsorção de P ao solo varia entre os diferentes tipos de solo e tende a ser elevada em solos constituídos por partículas de pequenas dimensões, tais como a argila (*Shengrui et al., 2006*).

Os solos argilosos contêm grandes quantidades de óxidos de Fe ou Al, que apresentam uma elevada capacidade de adsorção, sendo este fortemente dependente dos minerais presentes no solo que podem afectar o processo de adsorção de fosfato. Como já foi anteriormente referido, existem alguns factores que podem afectar a adsorção de P ao solo (*Walling et al., 1987*).

Quantidade de Fe, Al e Mn

A quantidade de metais (Fe, Al e Mn) presentes no solo tem sido considerada como um factor determinante na adsorção de P. A maioria de P é adsorvido, ao reagir com o Fe, Al, Mn e outros iões com o oxigénio e iões hidróxido expostos na superfície dos constituintes do solo. Em solos ácidos, os constituintes do solo que adsorvem P incluem os óxidos de Fe, Al e Mn.

A adsorção de P acontece nas superfícies dos constituintes do solo, quando átomo de oxigénio do ião fosfato doa um par de electrões para preencher a camada de electrões dos átomos dos metais, principalmente do ferro e alumínio, com iões oxigénio e hidróxido expostos nas superfícies de constituintes do solo (*Barrow et al., 1983*).

A maior capacidade de adsorção de P ao solo associada aos óxidos de Fe de Al foi constatada, devido à facilidade de acesso do fosfato aos grupos OH da superfície do adsorvente (*Fossard et al., 1994*).

Matéria orgânica do solo

A matéria orgânica presente no solo tem um papel fundamental, do ponto de vista físico-químico, dado que contribui para a manutenção da sua estrutura, melhora a infiltração e a retenção da água, contribuindo para o acréscimo da produtividade.

Com o aumento da quantidade de matéria orgânica a adsorção de P aos óxidos, hidróxidos de Fe e Al vai diminuir, porque os ácidos orgânicos presentes na matéria orgânica, vão ser responsáveis pelo bloqueio das zonas de carga positiva dos óxidos de Fe e Al e estes já não vão estabelecer ligação com o P, reduzindo assim a sua adsorção. As ligações ocorrem entre os grupos funcionais COOH da matéria orgânica e os hidróxidos da superfície dos óxidos de ferro e alumínio. Entretanto, essa eficiência não se deve, exclusivamente, à adsorção dos grupos carboxílicos, deve-se considerar a capacidade de complexação dos ácidos húmicos com o Fe e o Al na solução do solo, que também contribuem para a redução da adsorção de P. Por outro lado, durante o processo de mineralização da matéria orgânica, podem-se formar complexos de Al ou complexos solúveis, evitando que o fósforo seja adsorvido (*Souza et al., 2006*).

A matéria orgânica também desempenha um papel importante no solo pois a sua mineralização pode resultar em alterações de pH. Com maiores teores de matéria orgânica, os óxidos de Fe e de Al em partículas de pequenas dimensões promovem uma maior capacidade de adsorção de fosfato ao solo (*Marchi et al., 2001*).

Material e Métodos

1 - Solos

A amostragem dos solos para o presente trabalho foi planeada e realizada em colaboração com o grupo de Dr. Keiser, investigador de Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM), Departamento de Ambiente da Universidade de Aveiro. A zona onde foram recolhidas as amostras de solo, como se pode ver na figura 4, é uma encosta encontra-se situada na povoação de Colmeal, entre os concelhos de Arganil e Góis, no distrito de Coimbra, região centro e sub-região do Pinhal Interior Norte. A vegetação da zona é composta, na sua grande maioria, no caso das árvores por Pinheiros bravos, e no caso de arbustos, por Erica e Medronhos. No mês de Setembro de 2008, ocorreu um incêndio florestal nesta zona.



Figura 5– Local de amostragem

O tempo entre a ocorrência do incêndio e a amostragem de solo queimado foi de duas semanas durante as quais não choveu pelo que a integridade das amostras, está assegurada. Posteriormente, no dia 19 de Março de 2010, voltou-se à zona e, numa área próxima não afectada pelo fogo, recolheram-se amostras de solo não queimado, como mostra as figuras 5 e 6.



Figura 5 e 6 - Amostragens do solo

Para a amostragem, a encosta foi dividida em transectos verticais: um não queimado (NQ), o mais afastado do incêndio e três zonas queimadas, cada uma das quais se subdividiu em dois transectos, um de alta e outro de baixa intensidade (QAI e QBI respectivamente). A definição de QAI e QBI foi feita, (por observação): alcance do fogo no topo das árvores, recolha de agulhas dos pinheiros no chão. Uma vez que a definição das zonas QAI ou QBI foi baseada na comparação das subdivisões entre si, e não na comparação entre as três zonas queimadas, seria possível que um transecto QBI, sendo (o de menor intensidade das duas subdivisões da zona) fosse de maior intensidade que um transecto QAI das outras duas zonas.

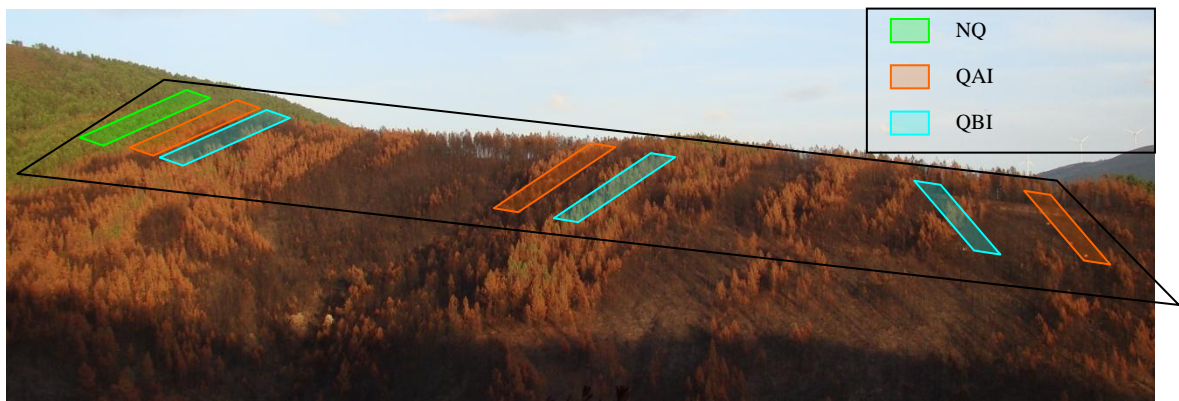


Figura 7 – Divisão visual do terreno

A figura 8 mostra os transectos dos quais procedem as amostras utilizadas no presente trabalho. Em cada transecto estabeleceram-se três locais de amostragem, tal e como se pode ver na figura 8.

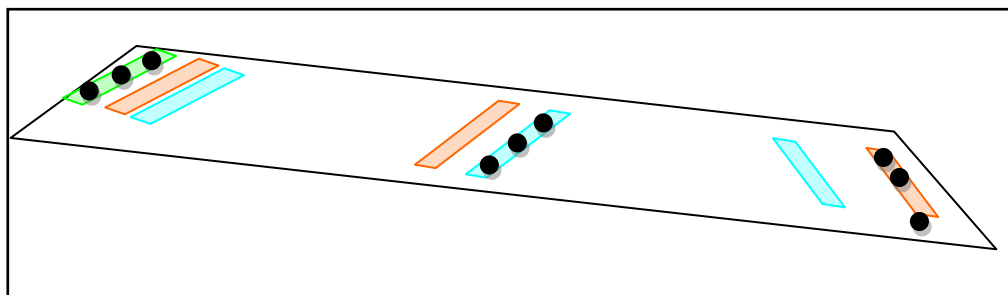


Figura 8 – Esquema da disposição dos locais de amostragem considerados para o presente estudo.

Foram considerados um total de 9 locais de amostragem, cuja numeração foi feita de 1 a 3, começando na Zona Não Queimada (em verde na figura 8), de 16 a 18 para a Zona Queimada de Baixa Intensidade (em azul na figura 8), acabando com os locais de 19 a 21, situados na Zona Queimada de Alta Intensidade, na parte oposta da figura (laranja na figura 8).

Em cada local de amostragem, foram recolhidas sob amostras (A, B e C) em três pontos, separados 20 cm. Em cada ponto, a amostragem foi feita a duas profundidades diferentes: 0-3 e 3-6 cm. Assim, por exemplo, no transecto da Zona Não Queimada, definiram-se três locais de amostragem 1, 2 e 3 e em cada local foram definidos três pontos de amostragem separados, aproximadamente 20 cm entre si. Em cada ponto de amostragem foi recolhida uma amostra de solo a duas profundidades de maneira que, em cada local de amostragem foram recolhidas as seguintes sob amostras: A (0-3cm), B(0-3cm), C(0-3cm), A(3-6cm), B(3-6cm) e C(3-6cm).

Para o presente estudo só foram consideradas as amostras da camada superior, isto é, as recolhidas a 0-3 cm de profundidade. Por outro lado, as sob amostras A, B e C recolhidas a essa profundidade (0-3 cm) em cada local de amostragem considerado (Figura 8) foram agrupadas numa amostra composta por cada local. Assim, o estudo foi feito com uma amostra composta da camada superior (0-3 cm) dos nove locais considerados (Figura 8), de maneira que podemos considerar que contamos com três réplicas de campo (três amostras compostas) de três situações: NQ, QBI e QAI.

2 – Equipamentos utilizados

- Medidor de pH (MultiCal pH538)
- Condutivímetro (Anatron Instruments C400)
- Balança (Metler Toledo PB 303)
- Agitador (Heidolph Reax 2)
- Incubador com agitação (Ivy 200D)
- Espectrofotômetro (Hitachi U-2000)
- Espectroscópio de absorção atômica por chama
- Shimadzu TOC-V SSM.

3 - Lavagem do material de laboratório

Antes da sua utilização, todo o material de laboratório preciso foi lavado adequadamente para evitar contaminações. O material de vidro foi, numa primeira etapa, lavado com água corrente. De seguida foi lavado com água destilada e colocado durante 12 horas numa solução de detergente sem fosfato, Derquim (2,5 %). Retirado da solução de detergente, o material foi novamente passado por água destilada e colocado numa solução de ácido clorídrico (2 M) durante aproximadamente outras 12 horas. Por fim foi lavado novamente com água destilada e seco à temperatura ambiente e armazenado protegido do ar.

Preparação do Detergente Derquim 2,5 %

Na preparação do detergente para a lavagem do material, adicionou-se 125 ml de Derquim (detergente sem fosfato) e perpez-se de água destilada até aos 5 litros, num balde de plástico.

Preparação de uma solução de HCl 2 M

Na preparação da solução, adicionou-se 833 ml de ácido clorídrico e perpez-se com água destilada até aos 5 litros, num balde de plástico.

4 – Tratamento das amostras

Após a amostragem, as amostras foram secas à temperatura ambiente e após a sua secagem a foram peneiradas com um peneiro de 2 mm de poro.

5 - Caracterização dos solos

Para a caracterização dos solos, fizeram-se as determinações que se descrevem a seguir. Em todos os casos, estas determinações foram realizadas por triplicado para cada amostra de solo.

Determinação da fracção fina

Fez-se passar uma massa conhecida de amostra (m_c) por uma malha com tamanhos de poro 63 μm e no final pesou-se a massa retida (m_r) na malha. Fazendo a diferença do peso inicial e do peso final determinou-se a % de partículas < 63 μm .

$$\text{fracção fina (\%)} = \frac{(m_c - m_r)}{(m_c)} * 100 \quad (1)$$

Humidade

Para determinar a humidade das amostras utilizadas (secas ao ar), pesou-se uma certa quantidade de amostra de solo, colocou-se nuns cadinhos de porcelana de massa conhecida (m_c), pesando a seguir para registar a massa do cadinho contendo a amostra de solo (m_i). Levaram-se os cadinhos com as amostras à mufla, a 85 °C durante 6 horas. No final pesaram-se os cadinhos com as amostras (m_s) de maneira a calcular, por diferença, o valor do Humidade.

$$\text{humidade (\%)} = \frac{(m_i - m_s)}{(m_i - m_c)} * 100 \quad (2)$$

LOI (“loss on ignition”)

Repetiu-se o procedimento anterior, mas as amostras foram submetidas a uma temperatura de 500 °C.

$$LOI (\%) = \frac{(m_s - m_F)}{(m_s - m_c)} * 100 \quad (3)$$

pH

Preparou-se uma suspensão tomando uma porção representativa de amostra (4 g de solo) juntando 5 vezes do seu volume em água (20 ml de água destilada). Misturou-se vigorosamente durante 5 minutos e deixou-se repousar durante 2 horas. Entretanto o medidor de pH foi calibrado de acordo com o manual e, seguidamente, mediu-se o pH das amostras agitando completamente as soluções antes da medição do pH e esperando que o valor de pH estabilizasse. Repetiu-se o mesmo procedimento mas o solvente utilizado foi o CaCl₂ (0,01 M) (ISO 1770:1981, ISO 3696:1987, ISO 11464:2006).

Condutividade

Preparou-se a suspensão tomando uma porção representativa de amostra (4g de solo) juntando 5 vezes do seu volume em água (20 ml de água destilada). Misturou-se vigorosamente durante 30 minutos. Entretanto o condutivímetro foi calibrado de acordo com o manual e, seguidamente, mediu-se a condutividade das amostras agitando completamente as soluções antes de as colocar em contacto com o eléctrodo e esperando que o valor de condutividade estabilizasse (ISO 11265:1994).

Determinação dos óxidos de Fe e Mn

A extracção com a hidroxilamina dá-nos informação sobre o Fe e Mn na forma de óxidos, permitindo, após determinar as concentrações totais destes metais, saber as percentagens de metal nas formas oxidadas, para avaliar o potencial redox nos solos.

Pesa-se 1g de solo para os tubos de centrifugação. Adiciona-se 20 ml de hidroxilamina (0,04 M a 25 %). Coloca-se os tubos de centrifugação num agitador e deixa-se agitar durante 16h. No final da agitação coloca-se os tubos a centrifugar durante 30 min a 6000 rpm e de seguida mede-se o valor de absorvância ($\lambda_m = 248,3$ nm para o Fe e $\lambda_m = 279,5$ nm para o Mn) no espectrofotómetro de absorção atómica com atomização por chama. Fazem-se 3 réplicas para cada solo, 3 para os brancos e 3 para o material de referência.

Determinação do Fe, Mn e Al totais

Para determinar as concentrações totais destes metais foi feita uma digestão ácida das amostras de solo. Em primeiro lugar, pesaram-se 100 mg de solo seco para uma bomba de teflon. Adiciona-se 1 ml de água régia (mistura de HCl: HNO₃, na proporção de 3:1) e 6 ml de HF. Após fechar muito bem as bombas de teflon, estas foram colocadas na estufa durante 1 hora a 100 °C. Após uma hora, retiraram-se as bombas de teflon, deixando arrefecer (pelo menos 1.30 h). Quando frios transfere-se o conteúdo para balões de plástico de 100 ml e adiciona-se 5,6 g de ácido bórico. Perfaz-se o volume com água Milli-Q e agita-se muito bem para facilitar a dissolução do ácido bórico. Guarda-se a solução num frasco de plástico, colocou-se numa câmara a 4 °C e as amostras foram, posteriormente, analisadas por ICP. Fazem-se 3 réplicas para cada solo, 3 para os brancos e 3 com o material de referência.

TOC

A determinação de carbono orgânico e inorgânico é realizada por oxidação catalítica a alta temperatura, utilizando o analisador Shimadzu TOC-V SSM. Na determinação de carbono orgânico, o equipamento deve ser previamente calibrado com uma análise com glicose. Assim que calibrado, as amostras são submetidas a temperaturas próximas dos 900 °C, onde ocorre a libertação de CO₂, que vai ser registado por um detector de infra-vermelho. Na determinação de carbono inorgânico, o equipamento deve ser calibrado com uma análise com carbonato de sódio. Assim que calibrada, a amostra é acidificada com H₃PO₄ e de seguida as amostras é submetida a uma temperatura de 200 °C que ocasiona a libertação de CO₂ e registado por um detector infra-vermelho (EN500082-1).

Pesou-se 1,0 g de solo de cada fracção e triturou-se num almofariz. De seguida, as amostras foram transferidas aproximadamente 50mg para um cadinho de porcelana e foram colocados no interior no equipamento e mediu-se o sinal analítico.

6 – Determinação analítica do fósforo

A determinação analítica do P, na forma de ortofosfato (P-PO₄) foi realizada segundo o método ‘azul de molibdeno’ proposto por Murphy e Riley (1962). Este método é baseado na formação, sob condições ácidas, de um complexo corado (azul) entre os ortofosfatos presentes em solução e o molibdato que é adicionado ao juntar um certo volume do chamado reagente complexante (ou, também chamado reagente combinado, constituído por ácido sulfúrico, molibdato de amónio tetrahidratado, tartarato de antimónio e potássio, e ácido ascórbico) (*Sjösten et al., 1997*). Ao juntar à solução de P, a solução acidificada de molibdato, depois do tempo de reacção, forma-se um heteropolianião (equação 10).



A estrutura deste heteropolianião, denominada estrutura de Keggin, apresenta um grupo tetraédrico PO₄ dentro de um invólucro formado por unidades octaédricas MoO₆, ligadas entre si pelos átomos de oxigénio dos vértices. O ião fosfomolibdato produz, por redução, uma espécie de valência mista, de coloração azul de intensidade proporcional à sua concentração (*Osorio et al., 2001; Protazio et al., 2004*). Uma vez que a concentração do ião fosfomolibdato produzido é proporcional à concentração de P-PO₄ previamente em solução, a medição da intensidade da cor azul pode ser utilizada para determinar a concentração de P-PO₄.

Preparação do reagente complexante

Para a preparação do reagente combinado foram previamente preparadas as seguintes soluções:

- Solução de H₂SO₄ (5N): Diluiu-se 70 mL de ácido sulfúrico concentrado em 500 mL com água destilada.

- Solução de tartarato de antiamônio e potássio: Dissolveram-se 1,3715 g de tartarato de antiamônio e potássio em água destilada e diluiu-se num balão volumétrico de 500 mL.
- Solução de molibdato de amônio: Dissolveram-se 20 g de molibdato de amônio em água destilada e diluiu-se num balão volumétrico de 500 mL.
- Solução de ácido ascórbico (0,1M): Dissolveram-se 1,76 g de ácido ascórbico em água destilada e diluiu-se num balão volumétrico de 100 mL.

Para preparar 100 mL de reagente combinado juntaram-se 50 mL de H_2SO_4 5N, 5 mL de tartarato de antiamônio e potássio, 3 mL de molibdato de amônio e 30 mL de ácido ascórbico por esta ordem e agitando depois de adicionar cada um dos reagentes.

Recta de Calibração

Prepararam-se as seguintes soluções:

- Solução stock de P ($1,5 \times 10^2 \mu\text{g/L}$): Dissolveram-se 0,0549 g de KH_2PO_4 em água destilada e diluiu-se num balão volumétrico de 1000 mL.
- Solução padrão de P ($1,5 \mu\text{g/L}$): Diluiu-se 1 mL da solução stock de P num balão volumétrico de 100 mL.

A partir da solução padrão de P prepararam-se os seguintes padrões em balões volumétricos:

$V_{\text{adicionado}}$ (mL)	V_{total} (ml)	[P] ($\mu\text{g/L}$)
1	50	0,030
2	25	0,16
4	25	0,31
8	25	0,62
12	25	0,93
16	25	1,24

Seguidamente, com a finalidade de provocar a formação do complexo corado (azul), para 10 mL de cada solução, adicionaram-se 1,6 mL de reagente combinado e agitou-se muito bem. Depois de um mínimo de 10 minutos, mas não mais de 30 minutos, mediram-se as absorvâncias das amostras a 880nm num espectrofotómetro, usando um branco (água destilada) como solução de referência.

Correlacionando os valores de absorvância dos padrões *versus* as concentrações de fósforo correspondentes, construiu-se a recta de calibração:

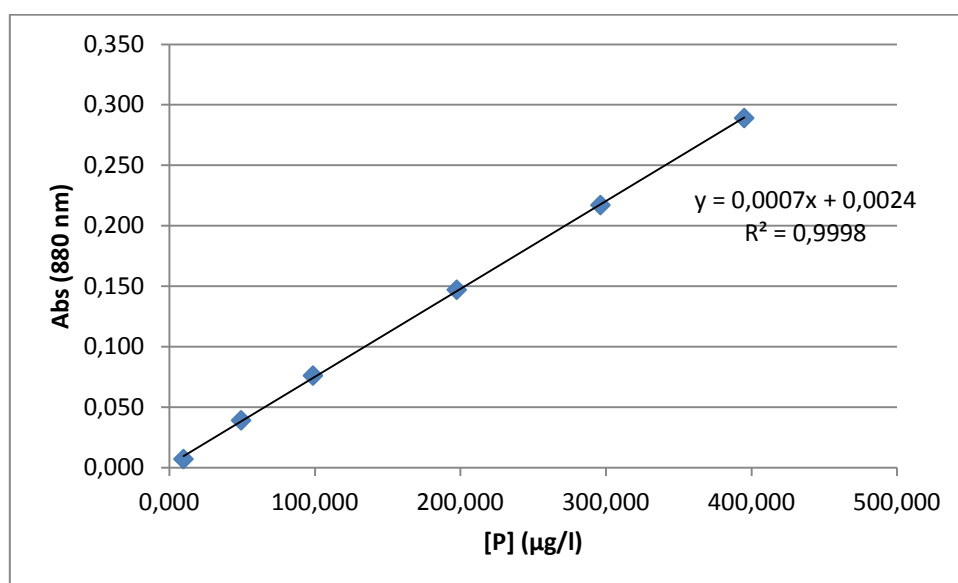


Figura 9 – Recta de calibração para a quantificação de P (figura 9):

7 – Estudo da adsorção de P no solo

De uma forma geral, o procedimento experimental consistiu em contactar, sob agitação e a temperatura controlada, um volume (V) de CaCl_2 (0,01 M) com uma determinada concentração inicial (C_i) de P com uma massa conhecida de solo (m). Em cada caso, a agitação foi mantida ao longo dum certo tempo, após o qual foi medida a concentração residual de P em solução (C_f). Este procedimento assume que há ligação do P ao solo por adsorção (sem distinguir se é adsorção física ou química nem o tipo de ligações) e que a diminuição da concentração de P é devida à adsorção por parte do solo.

Em primeiro lugar foi realizado um teste preliminar, com o objectivo de seleccionar as razões solo/solução de P mais adequadas para o estudo de adsorção

subsequente. Isto é porque é conveniente utilizar uma razão para a qual a C_t seja significativamente inferior à C_i mas para a qual seja possível determinar uma diminuição da C_t ao longo do tempo. Além disso, a C_t deve ser sempre suficientemente elevada para ser medida com precisão. Para este trabalho foram estudadas 3 razões solo/solução diferentes, colocando a agitar as experiências correspondentes, triplicado, durante tempos ≤ 48 h e medindo em cada caso a C_t . As razões estudadas foram:

- Razão 1/5: 1 g de solo e 5 ml de solução aquosa de P (200 $\mu\text{g/l}$);
- Razão 1/10: 1 g de solo e 10 ml de solução aquosa de P (200 $\mu\text{g/l}$);
- Razão 1/20: 1 g de solo e 20 ml de solução aquosa de P (200 $\mu\text{g/l}$);

Este teste preliminar permitiu escolher a razão 1/20 como a mais adequada para o estudo, dado que, para as outras duas razões não se registou uma diminuição da C_t apreciável ao longo do tempo.

Após este teste preliminar, foi realizado o estudo cinético de adsorção do P aos solos, de maneira a determinar o tempo de equilíbrio (t_e), momento a partir do qual a concentração de P em solução se mantém constante. A seguir, e conhecido o t_e , realizou-se o estudo do equilíbrio, com o fim de determinar a capacidade de adsorção de P de cada solo assim como as isotérmicas de adsorção correspondentes.

Existem duas opções para estudar a adsorção numa fase sólida (neste caso solo) numa substância (neste caso P) em solução:

(a) **Método em paralelo:** são preparadas tantas experiências (com as suas réplicas) como tempos de agitação vão ser considerados para o estudo cinético. Para cada tempo considerado, após agitação, são retirados do agitador as experiências correspondentes (e as suas réplicas) e medida a concentração residual da substância em solução.

(b) **Método em série:** é preparada uma única experiência (com as suas réplicas) para o estudo cinético. Para cada tempo de agitação considerado, é retirada uma alíquota de cada experiência (e as suas réplicas) e medida a concentração da substância nessa alíquota. A experiência (e as suas réplicas) continua sob agitação até ao fim do estudo cinético.

O método a realizar deverá ser decidido em função da disponibilidade de material de laboratório e tempo mas é preciso salientar que o método em paralelo é mais trabalhoso, mas o tratamento dos resultados é mais simples. Por outro lado, as réplicas das experiências no método em paralelo são independentes. Razões pelas quais, para este trabalho foi adoptado o método em paralelo. Em todo caso, o procedimento

experimental para o estudo da adsorção de P nos solos considerados neste trabalho foi baseado no descrito pela Official Journal of the European Communities (2001) e a seguir são descritos do mesmo.

7.1 - Estudo cinético da adsorção de P no solo

Neste estudo foram preparados experiências em triplicado para cada tempo de agitação e em simultâneo e nas mesmas condições foram feitos ensaios de controlo, ou seja, foram agitadas soluções de P com concentração igual à C_i dos ensaios mas na ausência de solo, para assim comprovar se existem perdas de P que não sejam devido à adsorção no solo; foram também feitos ensaios brancos em triplicado, ou seja, foram agitadas soluções sem P mas com a massa de solo utilizada nas experiências, para verificar se existe libertação (dessorção) de P por parte dos próprios solos.

O momento para a qual a agitação foi iniciada foi considerado o instante inicial (t_0), e foram considerados tempos de agitação crescentes sendo o tempo de agitação mais prolongado de 72 h. A concentração inicial de P foi analisada, e, para cada tempo (t) foi determinada a concentração de P nas experiências, nos controlos e nos brancos correspondentes. A determinação da concentração de P nos controlos permitiu verificar a ausência de perdas de P e estabelecer com rigor a concentração inicial (C_i). Por outro lado, a determinação da concentração de P nos brancos permitiu verificar que existia desadsorção de P dos solos em estudo (Cd_t)

A cada tempo t considerado, a quantidade de P adsorvido pelo solo foi determinada a partir o seguinte balanço de massa:

$$q_t = \frac{C_i + Cd_t - C_t}{m} \times V \quad (5)$$

onde, C_i é a concentração inicial de P na solução ($\mu\text{g L}^{-1}$) e verificada no controlo correspondente ao tempo t , Cd_t é a concentração de P no branco ($\mu\text{g L}^{-1}$) ao tempo t , C_t é a concentração de P na solução ($\mu\text{g L}^{-1}$) no tempo t , V é o volume de solução (L), m é a massa de solo (g) e q_t é a quantidade de P adsorvido no solo ($\mu\text{g g}^{-1}$) após um tempo de agitação t .

A realização do estudo cinético permitiu determinar o tempo de equilíbrio (t_e), momento a partir do qual a concentração de P em solução não varia .

Preparação das Experiências

Para cada amostra de solo, pesou-se 1 g de solo para um frasco de vidro. Adicionaram-se 18 mL de CaCl_2 0,01 M. Seguidamente, as amostras foram colocadas a agitar, a 150 rpm, durante pelo menos 12 horas. Posteriormente, adicionaram-se 2 mL de solução de P (2 mg/L) a cada frasco com a amostra de solo e foi colocada a agitar durante 1, 7, 15, 24, 48 e 72 horas, a temperatura controlada (20 °C).

Preparação dos brancos

Para cada solo foram realizados brancos de maneira a poder determinar se ocorria dessorção de P originalmente ligado aos solos. Os brancos foram preparados em triplicado para cada solo e com o tempo de agitação considerado. Assim, para cada réplica, pesou-se 1 g de solo para um frasco de vidro. Seguidamente, adicionaram-se 20 mL de CaCl_2 0,01 M e os brancos foram colocados a agitar, a 150 rpm, durante o tempo correspondente e à temperatura controlada (20 °C).

Preparação dos Controlos

De maneira a determinar se ocorria alguma diminuição da concentração de P em solução não devida à adsorção nos solos, foram realizados controlos. Foram preparados controlos em triplicado para cada tempo de agitação considerado. Para isso, em cada caso, adicionaram-se 18 mL de CaCl_2 0,01 M, num frasco de vidro. Seguidamente, adicionou-se 2 mL de solução padrão (2 mg/L) de P e as amostras foram colocadas a agitar, a 150 rpm, durante o tempo correspondente e à temperatura controlada (20 °C).

Filtração

Após o tempo de agitação correspondente, as experiências, os brancos e os controlos desse tempo foram retiradas do incubador agitador. De cada frasco, removeu-se um determinado volume de sobrenadante para ser logo filtrado, com filtros microfibras de vidro (Whatman 25 mm) sendo feita, a seguir, a determinação analítica de P.

7.2 - Estudo do equilíbrio da adsorção de P no solo

Uma vez definido o tempo necessário para atingir o equilíbrio (t_e), 48 horas, foi efectuada a determinação das isotermas de adsorção correspondentes. Para isto, foram preparadas, em triplicado experiências usando diferentes concentrações iniciais de P ($C_i = 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128$ e $256 \mu\text{g/L}$) que foram agitadas durante o tempo de equilíbrio (t_e). De igual maneira e também em triplicado, foram preparados os brancos e os controlos correspondentes.

Assim, após agitação durante o tempo de equilíbrio, pode ser determinado o balanço de massa correspondente:

$$q_e = \frac{C_i + Cd_e - C_e}{m} \times V \quad (6)$$

onde, Cd_e é a concentração de P do branco ($\mu\text{g L}^{-1}$) no equilíbrio, C_e é a concentração de P em solução ($\mu\text{g L}^{-1}$) no equilíbrio e q_e é a quantidade de P adsorvido ($\mu\text{g g}^{-1}$) no equilíbrio.

A percentagem de adsorção no equilíbrio (At_e (%)) é determinada pela expressão:

$$At_e(\%) = \frac{(Cd_e - C_e)}{Cd_e} \quad (7)$$

O coeficiente de distribuição k_d (g/L) é a razão entre a quantidade de P na fase sólida do solo e a quantidade de P em solução uma vez que o equilíbrio foi atingido.

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (8)$$

Por outro lado, o coeficiente de adsorção normalizado pelo carbono orgânico k_{TOC} (g/L), relaciona o k_d com o conteúdo em carbono orgânico do solo:

$$k_{TOC} = \frac{k_d}{TOC} \quad (9)$$

Preparação das experiências

Pesou-se 1 g de solo para um frasco de vidro. Adicionaram-se 18 mL de CaCl_2 0,01 M. Seguidamente, as amostras foram colocadas a agitar, a 150 rpm, durante pelo menos 12 horas. Posteriormente, adicionou-se 2 mL de solução de P (2 mg/L) da concentração indicada para conseguir as diferentes C_i desejadas ($C_i=2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256$ mg/L) e as experiências foram colocadas a agitar durante o tempo de equilíbrio previamente determinado no estudo cinético (48 horas) e à temperatura constante (20 °C). Repetiu-se o procedimento para as restantes concentrações.

Preparação dos Brancos

Para cada solo e cada C_i considerada foram preparados brancos em triplicado. Em cada caso, pesou-se 1 g de solo para um frasco de vidro. Seguidamente, adicionaram-se 20 mL de CaCl_2 0,01M e os brancos foram colocados a agitar, um tempo t_e , a 150 rpm, e a temperatura controlada (20 °C).

Preparação dos Controlos

Foram preparados controlos em triplicado para cada C_i considerada. Para isso, em cada caso, adicionaram-se 18 mL de CaCl_2 0,01 M, num frasco de vidro. Seguidamente, adicionaram-se 2 mL de solução de P e da concentração indicada para conseguir as diferentes C_i desejadas ($C_i = 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128$ e 256 mg/L) e os controlos foram colocados a agitar, durante um tempo t_e , a 150 rpm, e à temperatura constante (20 °C).

Filtração e determinação analítica de P

Após o tempo de agitação correspondente, as experiências, os brancos e os controlos desse tempo foram retiradas do incubador agitador. De cada frasco, removeu-se um determinado volume de sobrenadante para ser logo filtrado e pode ser feita, a seguir, a determinação analítica do P.

8 – Modelos Utilizados

8.1 – Modelos cinéticos

Para comparar os diferentes solos sob o ponto de vista cinético em relação à adsorção de P, os ajustes dos resultados experimentais de q_t vs. t aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram determinados.

Modelo de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren

O modelo de pseudo primeira-ordem sugerida inicialmente por Lagergren baseia-se na capacidade de adsorção do sólido e é expressa como segue (*Oliveira et al., 2009*):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

onde, k_1 é constante cinética de pseudo-primeira ordem ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}$), q_e é a quantidade de P adsorvido em $\mu\text{g/g}$ na fase sólida no equilíbrio, q_t é a quantidade de P adsorvido em $\mu\text{g/g}$ na fase sólida no tempo. Reorganizando a equação 10:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (11)$$

Integrando a equação (11) e após integração, aplicando as condições de limite, $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t = q_t$, obtém-se:

$$\int_0^{q_t} \frac{1}{q_e - q_t} dq_t = \int_0^t k_1 dt \quad (12)$$

$$\ln(q_e - q_t) - \ln q_e = -k_1 t \quad (13)$$

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k_1 t \quad (14)$$

A equação pode ser linearizada:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (15)$$

Um bom ajuste linear do $\ln (q_e - q_t)$ versus t indica que o modelo de pseudo-primeira ordem descreve satisfatoriamente o processo.

Modelo de pseudo-segunda ordem

Em muitos casos, o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta bem em todo o intervalo do tempo de contacto e geralmente é aplicável durante a fase inicial do processo de adsorção. Já o modelo de pseudo-segunda ordem é útil para predefinir o comportamento da adsorção e assume que a adsorção química é a fenómeno predominante do processo (*Oliveira et al., 2009*):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (16)$$

onde, k_2 é a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Separando as variáveis da equação (16):

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (17)$$

Para as condições de limite, $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t=q_e$, a forma integrada da equação anterior é:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (18)$$

Rearranjando:

$$q_t = \frac{t}{1/k_2 q_e^2 + 1/q_e} \quad (19)$$

Linearizando obtém-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{1}{q_e} t \quad (20)$$

Um bom ajuste linear de t/q_t versus t indica que o modelo de pseudo-segunda ordem é aplicável e, a partir do declive e da ordenada na origem pode determinar-se k_2 e q_e .

8.2 - Modelos de isotermas de equilíbrio

A partir do estudo do equilíbrio foi possível determinar a q_e para as várias concentrações iniciais (C_i) consideradas. Para cada solo, a representação das q_e versus as C_e correspondentes permite definir a isoterma de adsorção de P. As isotermas de adsorção descrevem a relação, a uma dada temperatura, entre a quantidade de adsorvato (neste caso o P) adsorvido no adsorvente (q_e), e a quantidade de adsorvato em equilíbrio na solução (C_e). Assim, a determinação das isotermas de adsorção reflecte a capacidade dum material adsorvente para remover o adsorvato em questão.

Para comparar os diferentes solos sob o ponto de vista do equilíbrio de adsorção de P, foram determinados os ajustes dos resultados experimentais de q_e vs. C_e aos modelos das isotérmicas de Freundlich e de Langmuir.

Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich foi desenvolvido por um matemático, físico e astrónomo alemão, chamado Erwin Finlay Freundlich. Este é um modelo empírico que considera as superfícies reais não uniformes e, quando aplicado ao solo, costuma descrever bem a adsorção iónica dentro de certos limites de concentração, mas acima deles apresenta dificuldades em considerar a quantidade de iões presentes no solo.

A equação isotérmica de Freundlich apresenta a seguinte forma:

$$q_e = kf C_e^{1/n} \quad (21)$$

onde n indica, qualitativamente, a reactividade dos locais energéticos do solo, C_e é a concentração de P no equilíbrio $\mu\text{g/L}$ e k_f pode sugerir a adsorção do ião no solo.

Aplicando as propriedades logarítmicas temos a equação linearizada:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (22)$$

Representando graficamente $\log q_e$ versus $\log C_e$, obtêm-se os valores de k_f e n , onde $\log k_f$ é o ordenada da origem e $1/n$ é o declive da recta. Diversos autores discutiram a necessidade de considerar o P já presentes no solo, sugerindo a utilização quando da eq. (22), na qual é adicionado um termo extra com relação à eq. (21):

$$q_e + q_0 = k_f C_e^{1/n} \quad (23)$$

onde q_0 é a quantidade de P adsorvida no solo antes do início do teste de adsorção e q é o quantidade P adsorvido durante o teste.

De qualquer maneira, a equação de Freundlich tem a desvantagem de não definir um valor máximo de adsorção (saturação) (*McBreachan et al., 2005*).

Modelo de Langmuir

O modelo teórico de Langmuir foi por este proposto para descrever a adsorção de gases em sólidos e posteriormente tem vindo a ser usada para outros sistemas, como a adsorção de P no solo. A primeira dedução da equação isotérmica de Langmuir foi cinética, assumindo o cumprimento dos pressupostos a seguir:

1. As moléculas de adsorvato aderem na superfície do adsorvente em locais ou sítios de adsorção definidos e localizados;
2. Cada local pode ligar uma, e somente uma espécie adsorvida, para seguir a regra da monocamada;
3. A energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os locais da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos locais vizinhos (*Atkins et al., 1994*).

Resumindo, o modelo supõe que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios de adsorção, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula

adsorvida. Os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para outro. A adsorção completa-se (saturação) quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato.

A equação de Langmuir é a seguinte:

$$q_e = \frac{Q_m k_l C_e}{1 + k_l C_e} \quad (24)$$

onde, k_l ($L \mu g^{-1}$) indica a constante de Langmuir e Q_m ($\mu g g^{-1}$) é a capacidade máxima de adsorção de P no solo (saturação). Ambas podem ser estimadas de forma simples através da linearização da equação de Langmuir, tal e como se mostra a seguir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_l Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (25)$$

Através da representação de $1/q_e$ versus $1/C_e$, obtêm-se os valores de k e Q_m , onde $1/k_l Q_m$ é a ordenada da origem e $1/Q_m$ é o declive da recta.

A utilização das equações referidas para ajustar resultados experimentais de adsorção de P no solo permite fazer predições da quantidade de P que estará adsorvida no solo em condições (de concentração de P na solução do solo) diferentes das experimentais. Por outro lado, no caso da equação de Langmuir, permite determinar a capacidade de adsorção máxima de P num determinado solo. Assim sendo, podem ser feitas comparações entre diferentes solos assim como comparações entre solos antes e depois duma determinada acção ou agressão, como pode ser um incêndio florestal que é o caso que nos ocupa.

Resultados e Discussão dos resultados

1 – Caracterização do solo

O incêndio ocorrido no Colmeal em 2008, provocou alterações nas características do solo florestal. Neste trabalho avaliamos o impacto do incêndio nos seguintes parâmetros; a percentagem da fracção fina, a humidade, o LOI, o pH, a condutividade, a quantidade de Al, Fe e o Mn (total e óxidos) e a matéria orgânica (estudada através da análise do TOC) existente no solo. O controlo da qualidade analítico foi assegurado pela análise em paralelo com o material de referência, logo a variabilidade das amostras resulta da variabilidade de campo.

Percentagem da fracção fina

A figura 10 mostra que a percentagem de fracção é muito superior nos solos QBI e QAI do que nos solos NQ. O valor médio no solo NQ é de 8,3 % ($\sigma = 5,0$) e nos solos QBI e QAI são 36,1 % ($\sigma = 15,0$) e 26,5 % ($\sigma = 5,0$) respectivamente. Por tanto, após o incêndio, a percentagem de fracção aumentou. Ketterings observou nos solos queimados, a perda de elementos constituintes do solo (como a caulinite e gibbsite) e uma mudança na morfologia da argila que levou à formação de uma fase vítrea, resultando numa maior área de superfície específica do solo, conferindo assim, uma maior capacidade de adsorção. Ketterings verificou que o aumento da adsorção de P nos solos queimados ocorre devido à perda de locais de adsorção resultante da decomposição da caulinite, gibbsite e goethite e é compensado pela formação de uma fase amorfa com uma maior área de superfície específica (Ketterings *et al.*, 2002). O aumento da percentagem fracção fina, confere aos solos queimados uma elevada superfície específica que reforça o efeito de adsorção (Wang *et. al.*, 2009).

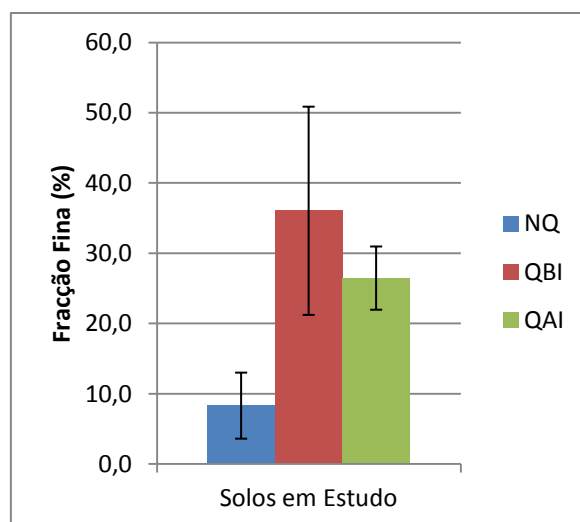


Figura 10 – Valores médio e desvios padrão das percentagens da fracção fina nos solos

Outro factor determinante para o aumento da percentagem da fracção fina nos solos queimados (QBI e QAI) é a diminuição da quantidade de matéria orgânica verificada nos solos queimados, que vai contribuir para a diminuição da capacidade de agregação das partículas do solo (*Litton et al., 2003*). Os valores da percentagem da fracção fina das réplicas de campo não apresentam desvios significativos no mesmo tipo de solo (Anexo I, Figura 1).

Humidade do solo

A figura 11 mostra que o valor médio da humidade nos solos NQ é maior do que nos solos QBI e QAI. O valor da humidade foi de 3,7 % ($\sigma = 1,0$) nos solos NQ e de 2,7 % ($\sigma = 0,40$) e 2,6 % ($\sigma = 0,30$) nos solos QBI e QAI respectivamente. Como as amostras foram secas ao ar após a sua amostragem, os solos NQ apresentam maior humidade higroscópica, isto é, a capacidade do solo de absorver da água da atmosfera, em forma de vapor, e a manter em equilíbrio. A matéria orgânica absorve água (tem capacidade para absorver uma quantidade de água cerca de seis vezes superior ao seu peso), logo os solos que tem maior quantidade de matéria orgânica têm a tendência de ser mais húmidos (*Pelayo et al., 2006*). Nos solos NQ os valores médios de matéria orgânica são mais elevados, relativamente aos solos QBI e QAI, a humidade vai ser maior nos solos NQ do que solos QBI e QAI.

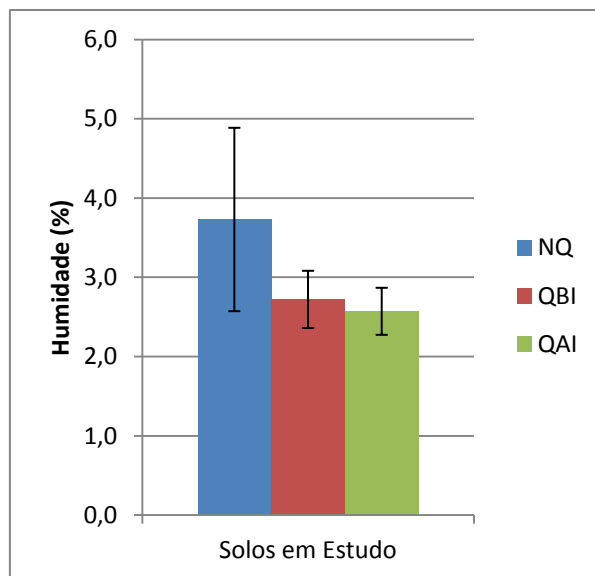


Figura 11 – Valores médios e os desvios padrão da humidade nos solos em estudo

Os valores de humidade das réplicas de campo apresentam valores semelhantes, à excepção das réplicas do solo NQ, em que o solo 1 (replica de campo 1) apresenta um valor de humidade mais baixo (Anexo I, figura 2).

pH

A figura 12 a) mostra que os valores de pH, (medidos em CaCl_2), dos solos em estudo são ligeiramente superiores nos solos QBI e nos QAI relativamente aos solos NQ. O pH médio (em CaCl_2) dos solos QBI e QAI é de 3,89 ($\sigma = 0,04$) e 3,93 ($\sigma = 0,1$) respectivamente e no solo NQ é de 3,75 ($\sigma = 0,08$). Em relação aos valores de pH médio (em H_2O) o pH dos solos QBI e QAI são ligeiramente inferiores relativamente ao pH do solo NQ. O pH (em H_2O) médio dos solos QBI e QAI é de 4,7 ($\sigma = 0,2$) e de 4,6 ($\sigma = 0,1$) respectivamente e no solo NQ é de 4,8 ($\sigma = 0,2$). Com base na figura 2, podemos classificar os solos em estudo como solos ácidos, pois apresentam valores de pH inferiores a 5,5. Os valores de pH (em CaCl_2 e H_2O) das réplicas de campo pouco variam no mesmo tipo de solo (Anexo I, Figuras 3a) e 3b).

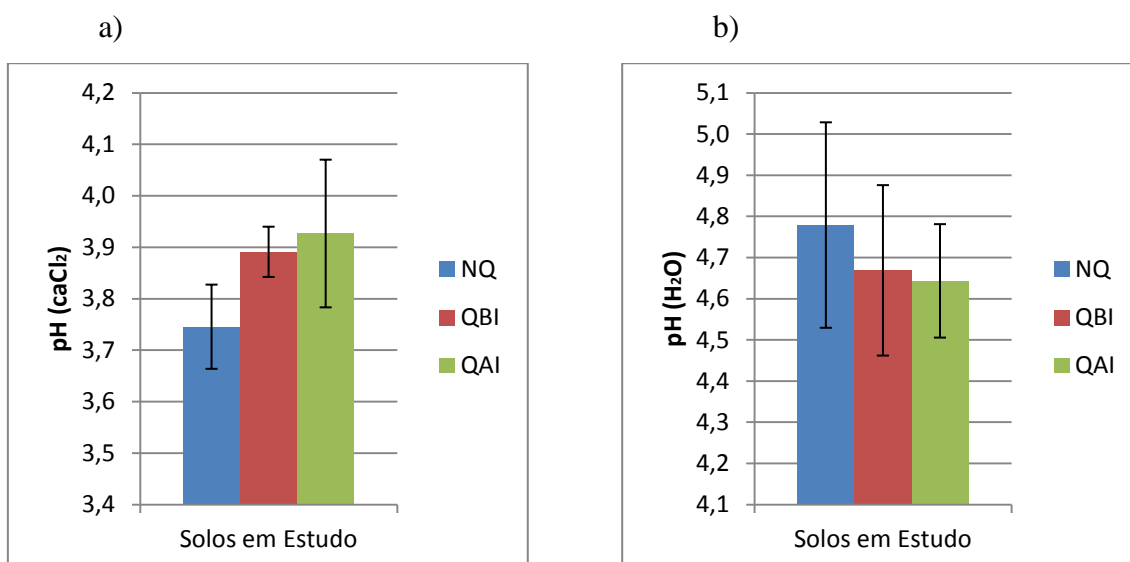


Figura 12. Valores médios e os desvios de pH (em CaCl_2) dos solos em estudo. a) pH medido em CaCl_2 b) pH medido em H_2O .

Condutividade do solo

Em relação à condutividade, a figura 13 demonstra que a condutividade dos solos queimados (QBI e QAI) é maior, de $86,2 \mu\text{S}/\text{cm}$ ($\sigma = 12,0$) e $93,4 \mu\text{S}/\text{cm}$ ($\sigma = 8,0$) respectivamente, do que a dos solos não queimados (NQ), com uma condutividade média de $33,4 \mu\text{S}/\text{cm}$ ($\sigma = 8,0$) o que pode ser resultado do aumento de iões solúveis no solo (*Shaoqing et al., 2010*). De facto, foi verificado o aumento na quantidade de metais (Fe, Al e Mn) nos solos queimados (QBI e QAI), pode ter contribuído para o aumento da condutividade. Os valores de condutividade das réplicas de campo não apresentam desvios significativos no mesmo tipo de solo (Anexo I, figura 4).

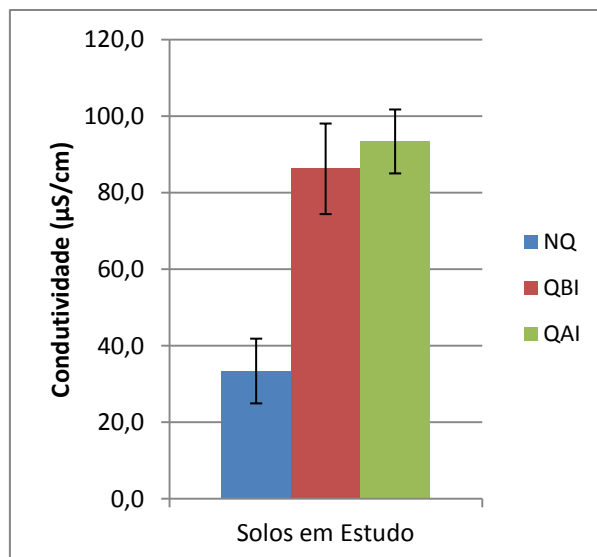


Figura 13. Valores médios e os desvios padrão da condutividade dos solos em estudo

Quantidade de Fe, Al e Mn (óxidos e totais) no solo

As figuras 14 e 15 dá-nos informação sobre o Fe e Mn na forma de óxidos, após a sua extracção com hidroxilamina, presentes nos solos em estudo. No caso dos óxidos de Fe há um aumento da concentração nos solos QBI e QAI, apresentando concentrações de 1,6 mg/g ($\sigma = 0,2$) e 2,0 mg/g ($\sigma = 0,3$) enquanto no solo NQ a concentração é significativamente inferior, é de 0,62 mg/g ($\sigma = 0,3$). Nos óxidos de Mn, a concentração nos solos NQ é ligeiramente superior ao solo QAI. No solo NQ é de 0,14 mg/g ($\sigma = 0,08$) e no QAI é de 0,12 mg/g ($\sigma = 0,07$) e nos solos QBI verifica-se a concentração mais baixa de 0,06 mg/g ($\sigma = 0,02$). Os valores das concentrações Fe e Mn das réplicas de campo não apresentam desvios significativos no mesmo tipo de solo, à excepção do solo 19 (réplica solo QAI) em que o valor da concentração de Mn é significativamente mais baixo do que as restantes réplicas (Anexo I, figuras 5a) e 5b)).

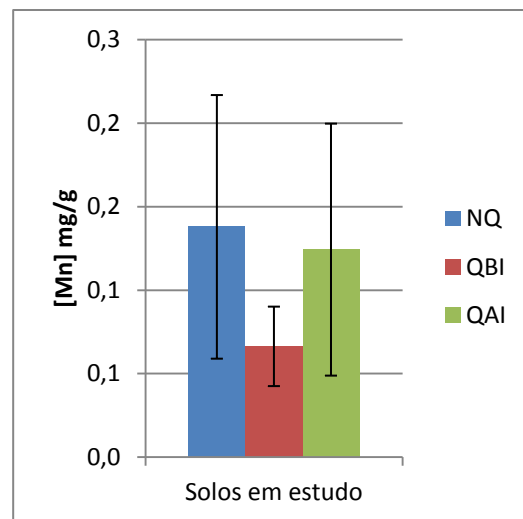
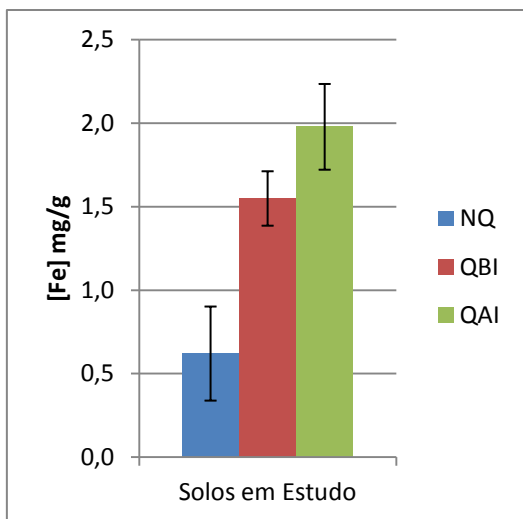


Figura 14 e 15 – Representam os valores médios e os desvios padrão da concentração de Fe e Mn na forma de óxidos, nos solos estudados

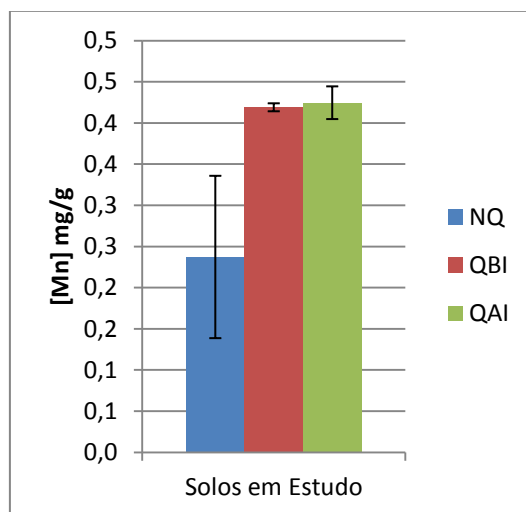
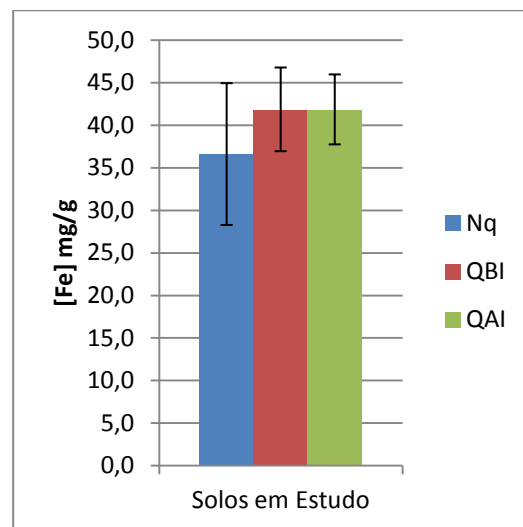
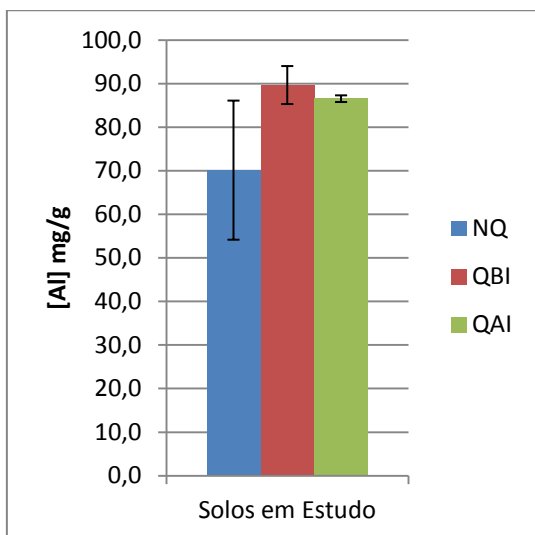


Figura 16, 17 e 18 – Representam os valores médios e os desvios padrão das concentrações totais de Al, Fe e Mn nos solos estudados

Através da digestão ácida dos solos e seguinte análise ICP dá-nos informação das concentrações de Al, Fe e Mn totais presentes no solo. Com base nas figura 16, 17 e 18 a concentração totais de Al, Fe e Mn nos solos estudados, são superiores nos solos QBI e QAI, com concentrações de 89,6 mg/g ($\sigma = 4,0$) e de 86,5 mg/g ($\sigma = 0,8$) de Al, de 41,8 mg/g ($\sigma = 5,0$) e 41,8 mg/g ($\sigma = 4,0$) de Fe e de 0,42 mg/g ($\sigma = 0,1$) e 0,42 mg/g ($\sigma = 5,0E-3$) de Mn, respectivamente. Nos solos NQ, as concentrações dos metais são mais baixas, de 70,1 mg/g ($\sigma = 16,0$) de Al, 36,6 ($\sigma = 8,0$) e de 0,24 mg/g ($\sigma = 0,1$). Os valores das concentrações totais de Al e Fe das réplicas de campo não apresentam desvios significativos no mesmo tipo de solo, à excepção do NQ em que há uma grande variabilidade nas réplicas de campo (solo 1, 2 e 3) (Anexo I, figuras 6a) e 6b)). Os valores da concentração total de Mn das réplicas de campo não apresentam desvios significativos no mesmo tipo de solo, à excepção do solo 1 dos solos NQ, que o valor é inferior aos restantes valores do mesmo tipo de solo (Anexo I, figura 6c)). Este aumento da quantidade de metais verificado no solo após o incêndio pode ter resultado das cinzas provenientes da combustão das plantas e resíduos vegetais produzidos pelo fogo (Shaoqing *et al.*, 2010). O fogo destrói parte da matéria orgânica na camada superficial por oxidação, resultando em nutrientes disponíveis nas cinzas. Os nutrientes depositados no solo vão-se precipitar, dissolver e entrar no solo em formas prontamente disponíveis. Desta forma, há um aumento da quantidade de nutrientes presente no solo, após um incêndio (Pritchett & Fisher *et al.*, 1987). A quantidade de metais (Fe, Al e Mn) presentes no solo tem sido considerada como um factor determinante na adsorção de P, porque o átomo de oxigénio do ião fosfato doa um par de electrões para preencher a camada de electrões dos átomos dos metais, principalmente do Fe e Al. E com o aumento da concentração de metais (Fe, Al e Mn) presente no solo, aumenta a adsorção de P no solo (Wang *et. al.*, 2009).

Matéria Orgânica

Uma grande parte da reserva de nutrientes nos ecossistemas florestal está presente na matéria orgânica no solo. Estudaram-se dois parâmetros da matéria orgânica o LOI e o TOC. O LOI, é a fracção de matéria orgânica que perdemos na combustão e o TOC indica-nos o carbono orgânico total das amostras. As figuras 20 e 21, demonstram que nos solos QBI e QAI em ambos os parâmetros estudados LOI e TOC apresentam

níveis de matéria orgânica inferiores aos dos solos NQ. Relativamente aos valores relativos ao LOI são de 16,6 % ($\sigma = 3,0$) e 16,8 % ($\sigma = 3,0$) nos solos QBI e QAI respectivamente e de 20,7 % ($\sigma = 6,0$) no solo NQ. No TOC, as percentagens de matéria orgânica presente nos solos QBI e QAI são de 9,07 % ($\sigma = 0,40$) e 9,95 % ($\sigma = 0,80$) respectivamente, e no solo NQ é de 13,48 % ($\sigma = 0,70$). Também se determinou a percentagem de carbono inorgânico (TC), mas os valores obtidos são apenas residuais, considerando-se que o carbono total (CT) corresponde carbono orgânico (TOC). A diminuição da quantidade de matéria orgânica no solo, evidenciada nos resultados anteriormente referidos, indica que esta foi parcialmente destruída após o incêndio (Shaoqing *et al.*, 2010).

Durante um incêndio, a diminuição da matéria orgânica presente na vegetação e na manta morta está relacionada com a oxidação rápida dos nutrientes dos seus constituintes (Pritchett & Fisher *et al.*, 1987). Da mesma forma, as alterações das características de um incêndio estão relacionadas principalmente com mudanças na quantidade e qualidade da matéria orgânica na superfície do solo. A queima leva a uma rápida perda de nutrientes do sistema como resultado da volatilização, lixiviação, escoamento superficial, e / ou convecção de cinzas (Trabaud *et al.*, 1992). As perdas de nutrientes a longo prazo nos solos das florestas a seguir ao fogo, no entanto, não têm sido amplamente demonstradas. Os detritos resultantes da manta morta, das plantas representam uma das alterações das propriedades físicas mais evidentes. A camada superficial do solo florestal é uma fonte essencial de nutrientes e de matéria orgânica para a actividade biológica existente no solo. O solo das zonas florestais afectadas pelo fogo pode perder 4000-9000 kg há⁻¹ de matéria orgânica no solo (Litton *et al.*, 2003).

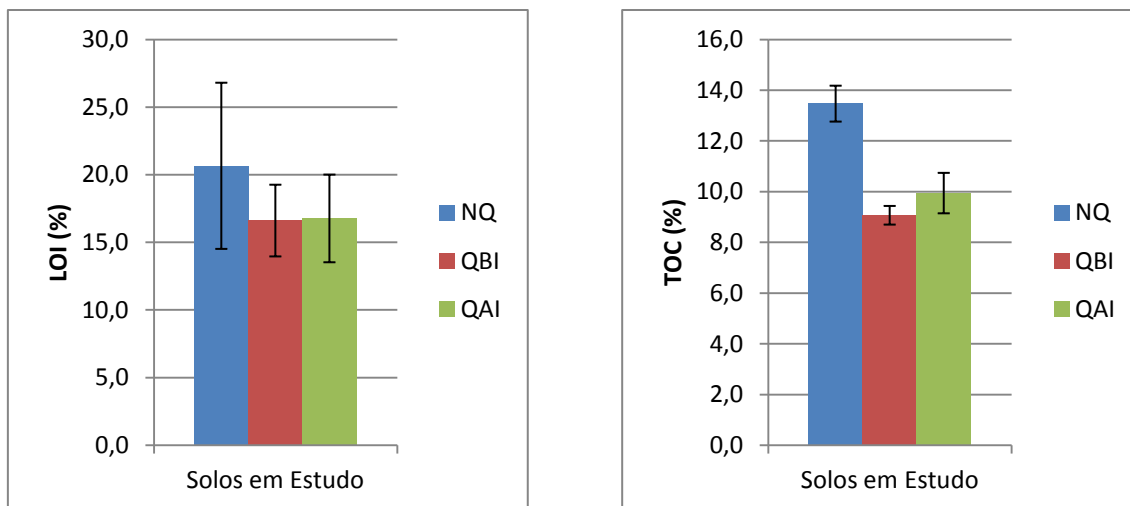


Figura 20 e 21: Representam os valores médios e os desvios padrão do LOI e do TOC nos solos estudados

A diminuição dos níveis de matéria orgânica do solo observada nos solos queimados (QBI e QAI) neste estudo sugere importantes implicações para as propriedades químicas, físicas e biológicas do solo, pois a capacidade de infiltração de água no solo diminui, a erosão do solo vai aumentar, piora arejamento do solo e diminui a capacidade de agregação das partículas do solo, contribuindo para o aumento de partículas finas. Os grupos carboxílicos e fenólicos presentes na matéria orgânica são responsáveis pelo bloqueio dos sítios de carga positiva dos óxidos de Fe e Mn e com a diminuição da matéria orgânica vão aumentar o número de locais de adsorção, aumentando assim a adsorção de P. Além disso, a diminuição da matéria orgânica do solo vai diminuir a capacidade de troca catiónica de um solo, que tem consequências negativas para a fertilidade do local no que diz respeito à retenção de cátions e disponibilidade de nutrientes para as plantas (*Litton et al., 2003*). Os valores da percentagem do TOC não apresentam uma grande variabilidade no mesmo tipo do solo, à exceção do solo 2 (réplica do solo NQ) que apresentam um valor mais baixo do que solo 1 e 3 (réplicas de solo NQ) (Anexo I, figura 8). Em relação aos valores da percentagem do LOI nas réplicas de campo, o solo NQ tem uma grande variabilidade. O solo QBI e QAI apresentam valores semelhantes à exceção do solo 17 (réplica do solo QBI) e do 20 (réplica do solo QAI) apresentam percentagens de LOI mais elevados (Anexo I, figura 7).

2 - Estudo cinético da adsorção de P no solo

A concentração de P na fase líquida diminui ao longo do tempo de contacto com o solo, o que é devido à adsorção de P ao solo. Isto foi verificado pelos controlos, que mostraram que, na ausência de solo, a concentração de P em solução mantinha-se estável, não existindo perdas substanciais de P. A figura 22 representa o estudo cinético da adsorção de P no solo e verifica-se que nos solos queimados (QBI e QAI) a velocidade de adsorção é superior à dos solos não queimados (NQ) e q_t vai aumentando ao longo do tempo e o valor de q_t referente às réplicas de campo dos solos NQ é inferior aos valores de q_t dos solos QBI e QAI. O valor de q_t nos solos NQ é de 35,5 $\mu\text{g/g}$, enquanto que nos solos QBI e QAI o valor de q_t é 37,3 e 37,2 $\mu\text{g/g}$ respectivamente.

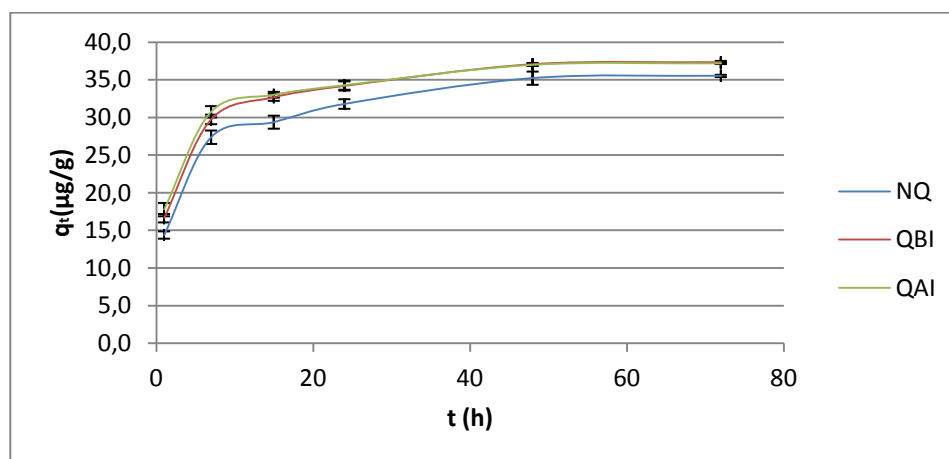


Figura 22 - Representação gráfica dos valores médios das concentrações de P adsorvido (q_t) em função do tempo (t), nos diferentes solos

3 - Estudo do equilíbrio da adsorção de P no solo

a)

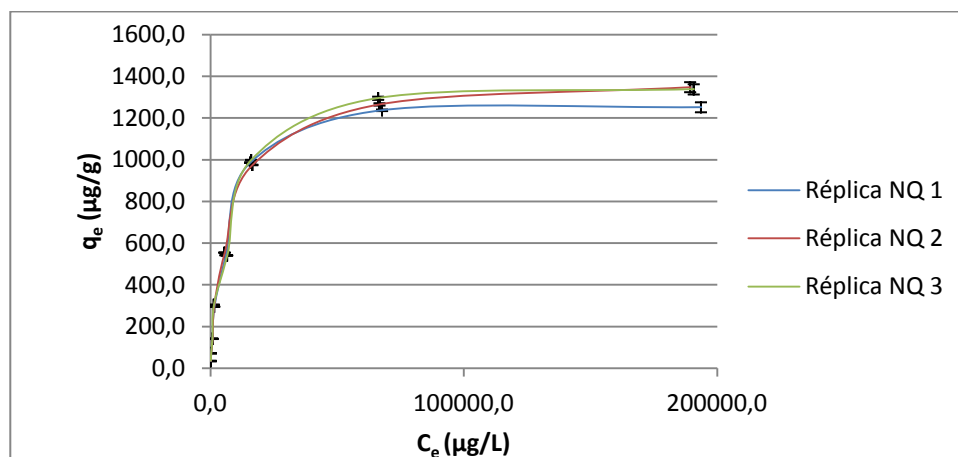
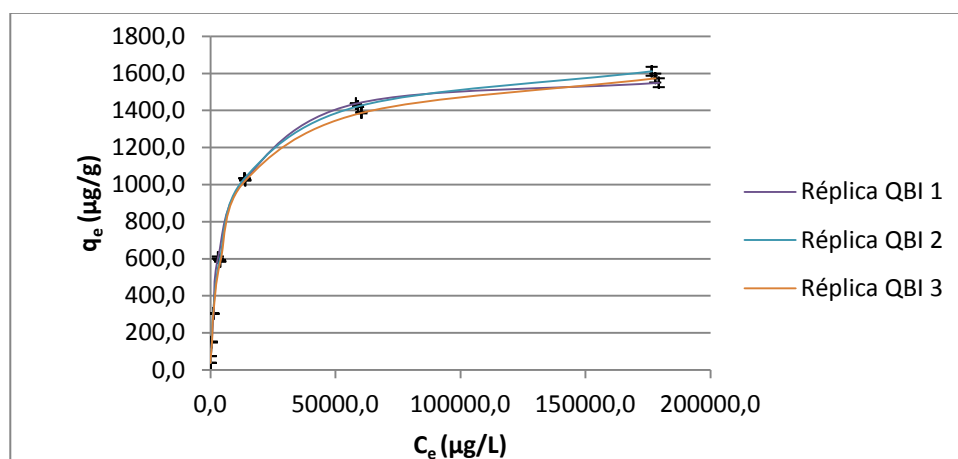
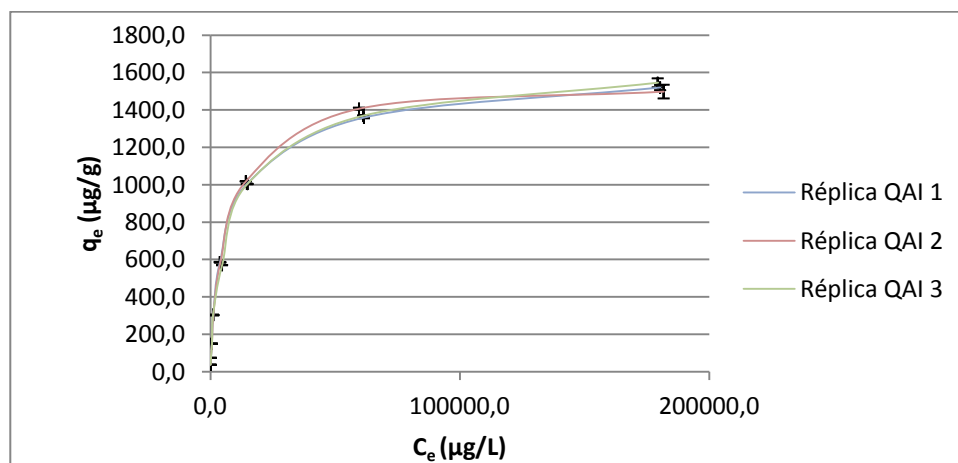


Figura 24 – Representação gráfica concentrações de P em equilíbrio (C_e) em função das concentrações de P adsorvido em equilíbrio (q_e). Réplicas de campo a) NQ b) QBI c) QAI.

b)



c)



A figura 25 mostra que quanto maior for a concentrações iniciais de P, maior é a concentração em equilíbrio e a concentração adsorvida de P, ou seja, existem trocas de P na interface solo-solução até este atingir um equilíbrio dinâmico e quando concentração inicial de P é de aprox. 1500 $\mu\text{g/g}$ atinge um patamar, que normalmente é chamado por “plateau”, que indica que o solo já começa a estar saturado, isto é, que estamos próximos da sua capacidade máxima de adsorção, e portanto, um aumento da concentração inicial e da concentração em equilíbrio não vai envolver um aumento do P adsorvido. O processo de adsorção é contínuo, mas foi atingido o equilíbrio entre adsorção e a desadsorção. Analisando a figura 24a), 24b) e 24c) as réplicas dos diferentes solos têm um comportamento semelhante, mas as réplicas dos solos queimados apresentam uma maior capacidade de adsorção porque os valores de q_e para os solos QBI e QAI são aprox. 1500 $\mu\text{g/g}$, enquanto que nos solos não queimados apresentam valores aprox. 1300 $\mu\text{g/g}$.

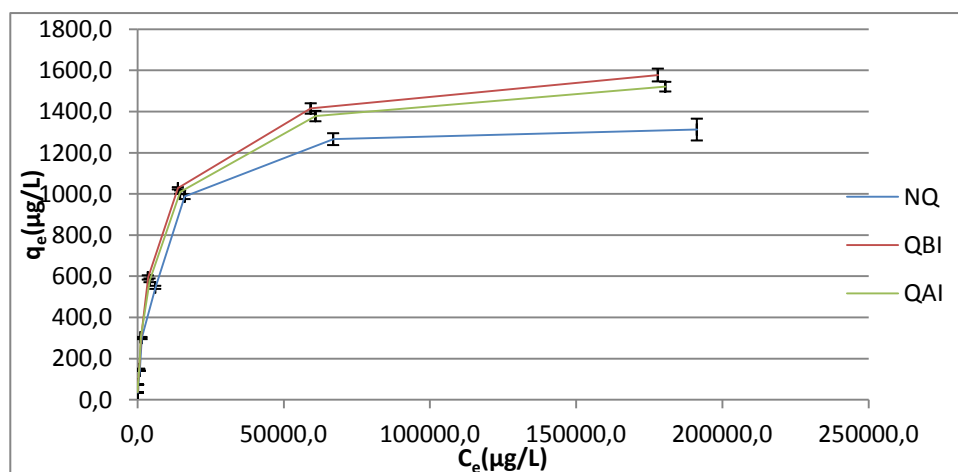


Figura 25 - Representa os valores médios das concentrações de P em solução (C_e) no equilíbrio em função dos valores médios e desvios da concentração de adsorvido nos solos no equilíbrio (q_e).

Os resultados indicam, nos solos QBI e QAI, um aumento da concentração de P adsorvido. O aumento da concentração de P adsorvido deve-se à diminuição da quantidade de matéria orgânica constatada após análise do LOI e TOC, nos solos queimados (QBI e QAI), origina o aumento da adsorção de P no solo. A matéria orgânica é responsável pelo bloqueio dos sítios de adsorção de P, os grupos carboxílicos e fenólicos dos ácidos orgânicos se ligam aos grupos OH dos óxidos de Fe e Al e complexam o Al em solução. Após o incêndio, a matéria orgânica (ex. os ácidos

orgânicos) foi parcialmente destruída por oxidação, o que aumenta o nº de locais de para a adsorção de P (Romanyà *et al.*, 1993).

A quantidade de metais (Fe, Al e Mn) aumentou nos solos queimados e a quantidade de matéria orgânica diminuiu, logo o número de locais de adsorção vão aumentar e os óxidos de Fe, Al e Mn vão ligar-se ao P, proporcionando o aumento da capacidade de adsorção de P. Além disso devido à elevada superfície específica dos hidróxidos Fe, Al e Mn, reforça o efeito da adsorção de P (Wang *et al.*, 2009).

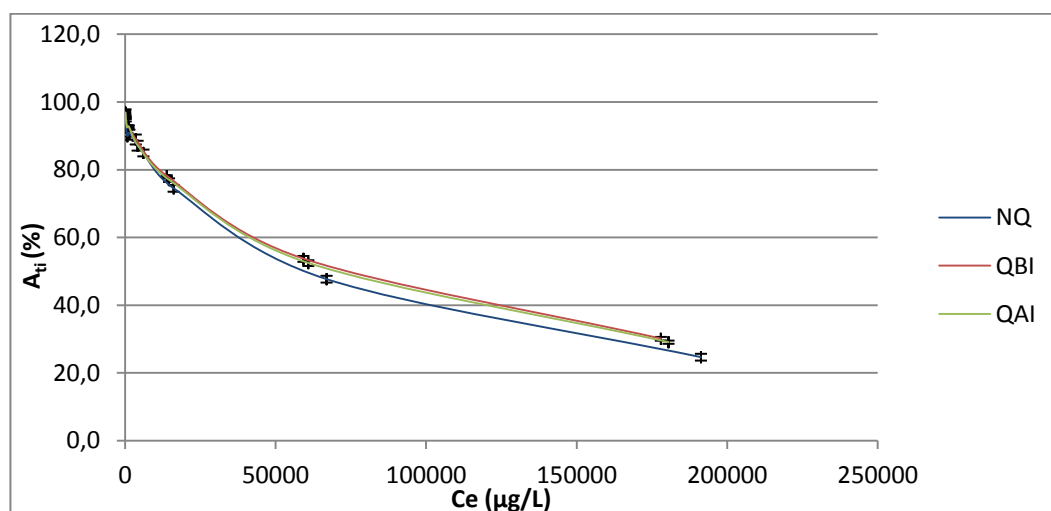


Figura 26 – Representa a percentagem de adsorção no equilíbrio (A_{te})

Com base na figura 26, o solo NQ apresenta percentagens de adsorção inferiores aos solos QBI e QAI. Podemos também constatar que à medida que a concentração de P aumenta, a percentagem de adsorção de diminuiu, devido à saturação de P no solo

O coeficiente de distribuição, k_d , é a relação entre a concentração de P no solo com a concentração de P em solução aquosa, sob as condições de teste, quando o equilíbrio de adsorção é atingido. Para determinar o coeficiente de distribuição (k_d) utilizou-se a equação 8, referida no capítulo anterior, considerando os valores de q_e e C_e obtidos no estudo do equilíbrio de adsorção

A tabela 2 mostra que k_d é inferior para os solos NQ do que para os solos QBI e QAI uma vez já referido, como já foi referido, os solos QBI e QAI têm maior capacidade de adsorção de P, logo q_e vai ser maior nos solos QBI e QAI.

O coeficiente de distribuição normalizado para o carbono orgânico, k_{TOC} , a equação 9, relaciona o coeficiente de distribuição k_d e o conteúdo de carbono orgânico

da amostra de solo. A tabela 2 mostra que os valores de k_{TOC} obtidos para os solos em estudo considerando os valores de k_d calculados e os valores de TOC.

Tabela 2 – Representam os valores do coeficiente de distribuição (k_d) e coeficiente de distribuição normalizado para o carbono orgânico (k_{TOC})

Concentração (mg/L)	k_d (cm ³ g ⁻¹)			k_{TOC} (cm ³ g ⁻¹)		
	NQ	QBI	QAI	NQ	QBI	QAI
2	0,22	0,59	0,64	1,6	2,4	2,2
4	0,29	0,42	0,41	2,2	3,2	2,9
8	0,18	0,26	0,25	1,3	2,0	1,8
16	0,21	0,26	0,26	1,6	2,3	2,1
32	0,09	0,17	0,14	0,7	1,0	0,9
64	0,06	0,07	0,07	0,4	0,7	0,6
128	1,9E-02	2,4E-02	2,3E-02	0,1	0,2	0,2
256	6,9E-03	8,7E-03	8,4E-03	5,1E-02	7,6E-02	6,9E-02

O coeficiente k_{TOC} representa o valor que caracteriza a distribuição, principalmente entre compostos orgânicos não-polares e o carbono orgânico no solo. A adsorção de P é correlacionado com o conteúdo orgânico do sólido adsorvente, portanto, os valores de k_{TOC} dependem das características específicas das fracções húmicas que diferem consideravelmente na capacidade de adsorção.

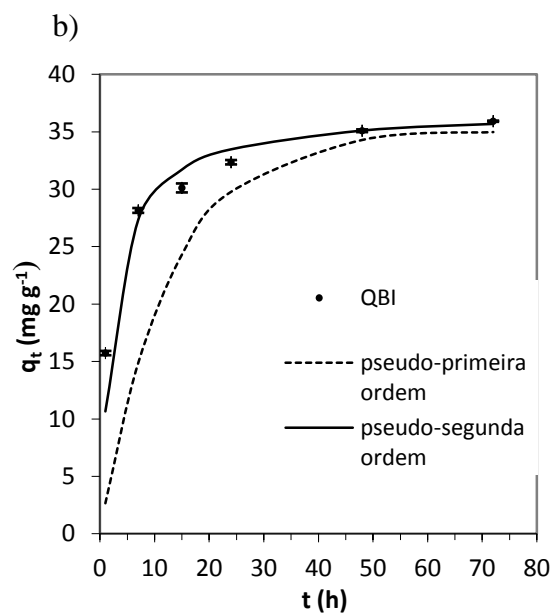
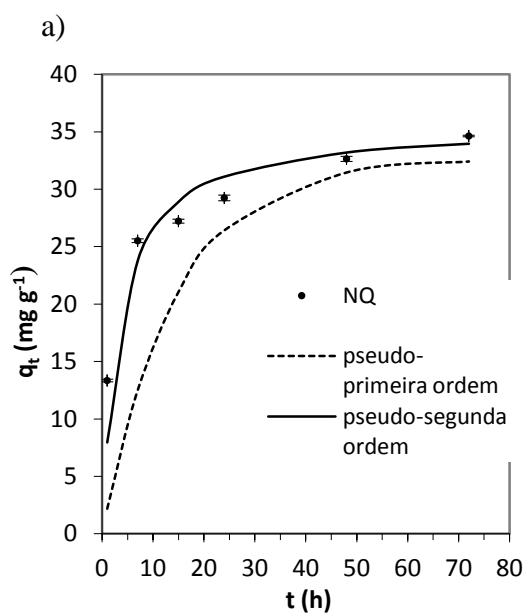
4 - Cálculos e ajustes modelos dos resultados obtidos

No caso dos resultados cinéticos, foram utilizadas a equação de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren e a equação de pseudo-segunda ordem para tratar de descrever os resultados obtidos. Para cada equação, a tabela 3 mostra os valores das constantes cinéticas (k_1 , k_2) determinadas a partir do ajuste linear dos resultados assim como os valores do coeficiente de determinação (R^2) e o erro associado (s). O coeficiente de determinação mede a variação total de q_t que pode ser atribuída a relação com t , logo quanto maior for o valor de R^2 melhor é o ajustamento e a equação de pseudo-segunda ordem fornece uma melhor descrição dos resultados obtidos, porque os valores de R^2 são superiores que os valores de R^2 da equação de pseudo-primeira ordem.

Tabela 3 – Valores da constante de equilíbrio (k_1 , k_2), coeficiente de correlação (R^2) e o erro associado (s)

Solo	k_1 (h^{-1})	R^2	s	k_2 ($\mu g^{-1} g h^{-1}$)	q_e ($\mu g g^{-1}$)	R^2	S
NQ	0,029	0,986	0,058	5,95E-03	36,36	0,998	0,026
QBI	0,032	0,838	0,082	8,47E-03	37,45	0,9995	0,017
QAI	0,031	0,811	0,095	9,78E-03	37,17	0,9995	3,73E-04

As figuras 27 a), b) e c) mostram os resultados médios e os desvios correspondentes ao P adsorvido nos três tipos de solo considerados, ao longo do tempo assim como os ajustes proporcionados pela equação de pseudo-primeira e pela de pseudo-segunda ordem.



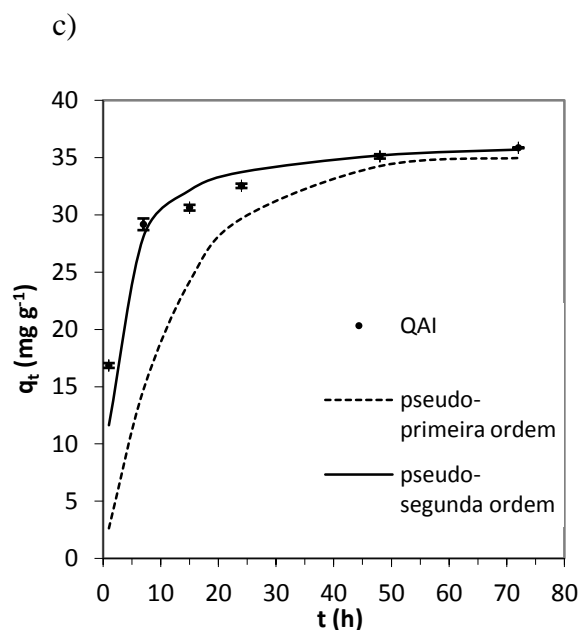


Figura 27 – Representa os ajustes da pseudo equação de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem relativamente às amostras de solo em estudo: a) NQ b) QBI c) QAI.

Como já foi indicado, as isotermas de Freundlich e Langmuir foram utilizadas para tratar de descrever os resultados do estudo do equilíbrio de adsorção de P nos solos considerados. A tabela 4 representa os valores das constantes de cada uma das isotermas determinados a partir do ajuste linear dos resultados de equilíbrio médios obtidos para cada um dos três tipos de solo em estudo. Os coeficientes de determinação (R^2) do ajuste linear correspondente mostram-se também na tabela 4.

Tabela 4 – Representa os parâmetros resultantes dos ajustes com as equações de Freundlich e Langmuir

Solo	Freundlich		Langmuir		
	$kF, [\mu\text{g L}^{1/n}]/[\text{g } \mu\text{g}^{1/n}]$	R^2	$kL, \text{L/g}$	$Q_m, \mu\text{g/g}$	R^2
NQ	4,62	0,9032	1,86E-04	1250	0,9998
QBI	6,84	0,9419	1,88E-04	1563	0,999
QAI	6,88	0,947	1,94E-04	1429	0,999

Os resultados médios junto os desvios obtidos do estudo do equilíbrio de adsorção de P nos solos NQ, QBI e QAI foram representados nas figuras 28 a), b) e c)

assim como os ajustes correspondentes às isotermas de Freundlich e Langmuir. Em relação à isoterma de Freundlich verifica-se que o modelo não se ajusta aos valores experimentais.

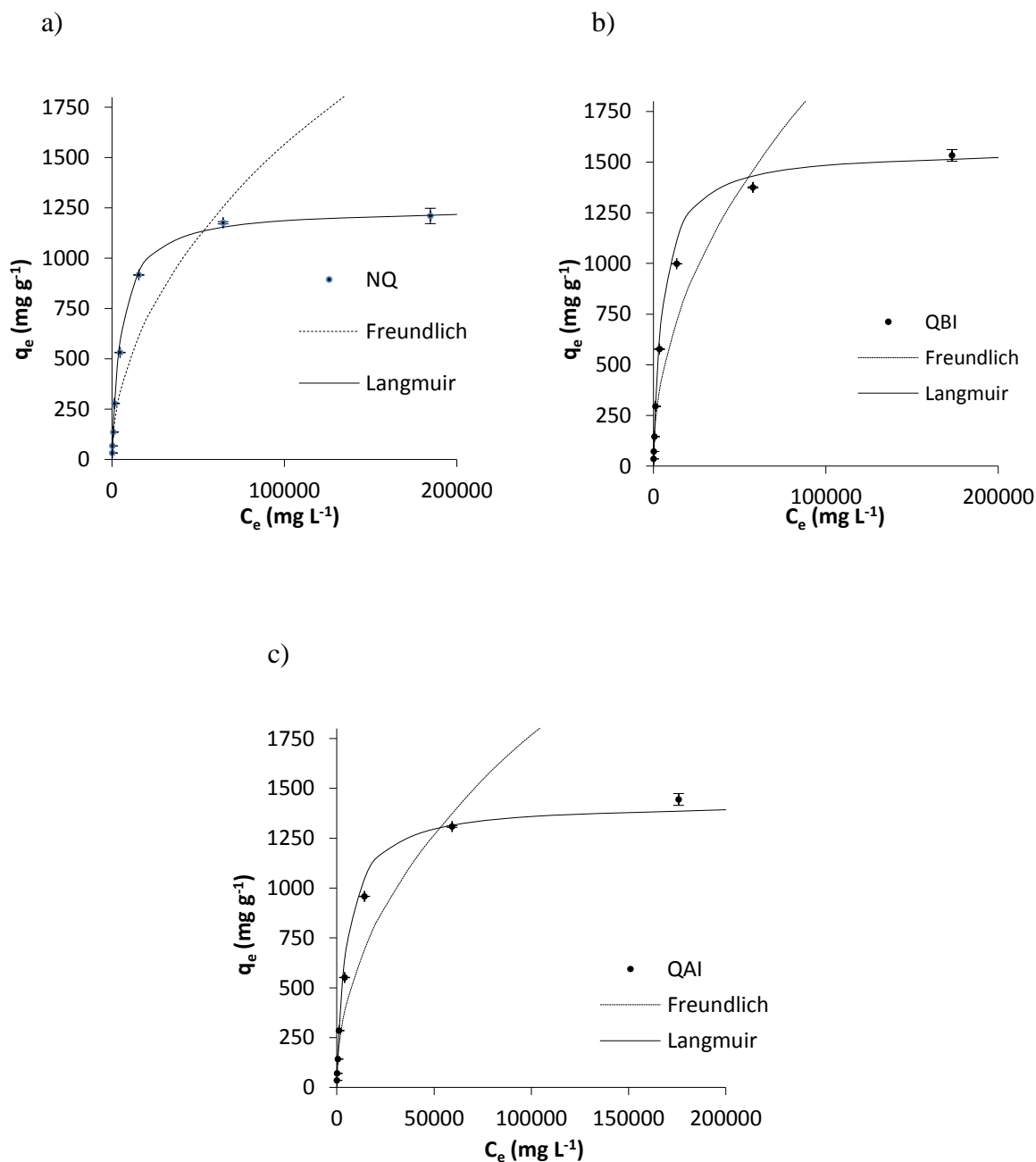


Figura 28 – Representa os ajustes das equações de Freundlich e de Langmuir relativamente às amostras de solo em estudo: a) NQ b) QBI c) QAI.

A equação de Langmuir ajusta-se a todos solos estudados, os valores obtidos para adsorção de máxima (Q_m) foram de 1250 $\mu\text{g/g}$ para os solos NQ, de 1563 $\mu\text{g/g}$ para solos QBI e de 1429 $\mu\text{g/g}$ para os solos QAI. Os resultados demonstram um aumento da

adsorção de P nos solos queimados, nomeadamente nos solos QBI onde o valor de Q_m foi mais elevado.

Conclusão

Os incêndios florestais são responsáveis pelos maiores prejuízos ecológicos possíveis de serem causados às florestas, pois provocam graves perturbações ambientais, como a desflorestação e a degradação da qualidade do ar que afectam o equilíbrio dos ecossistemas. O fósforo (P) é um dos macronutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas, entretanto, é cada vez mais o nutriente limitante. Neste trabalho estudou-se a problemática associada aos fogos florestais focando nas alterações que o solo sofre e que afectam a adsorção de P ao solo.

Nos solos estudados sofreram diversas alterações nas suas características. Verificou-se o aumento da percentagem da fracção fina e a quantidade de Fe, Al e Mn (óxidos e totais) e a diminuição da humidade e da quantidade de matéria orgânica nos solos queimados (QBI e QAI).

O estudo cinético da adsorção de P ao solo demonstrou que a velocidade de adsorção é superior nos solos QBI e QAI do que nos solos NQ. O valor de q_t , no final das 72h, nos solos NQ é de 35,5 $\mu\text{g/g}$, enquanto que nos solos QBI e QAI o valor de q_t é 37,3 e 37,2 $\mu\text{g/g}$ respectivamente.

No estudo do equilíbrio de adsorção de P ao solo há um aumento da capacidade de adsorção nos solos QBI e QAI em relação ao solo NQ. Com o aumento da percentagem da fracção fina é maior nos solos (QBI e QAI), a morfologia do solo é alterada, aumentando assim a área de superfície específica e a sua capacidade de adsorção. A quantidade de matéria orgânica diminui nos solos QBI e QAI, o número de locais de adsorção aumenta, porque os grupos carboxílicos da matéria orgânica são responsáveis pelo bloqueio dos locais de carga positiva dos metais presentes no solo e com a diminuição da matéria e com aumento da quantidade de Fe, Al e Mn (óxidos e totais) a capacidade de adsorção nos solos QBI e QAI é maior.

Para representar a relação entre o P adsorvido e o P na solução do solo no equilíbrio, utilizou-se os seguintes modelos cinéticos: o pseudo-primeira ordem ou de Lagergren de pseudo-segunda ordem e verificou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que se ajusta aos resultados obtidos.

Nos modelos de isoterma de equilíbrio utilizado foram de Freundlich e de Langmuir. A equação de Langmuir ajusta-se a todos solos estudados, os valores obtidos para adsorção de máxima (Q_m) foram de 1250 $\mu\text{g/g}$ para os solos NQ, de 1563 $\mu\text{g/g}$ para solos QBI e de 1429 $\mu\text{g/g}$ para os solos QAI, verificando-se a maior capacidade dos solos queimados.

Referências

- Atkins P. W., (1994). "Physical Chemistry", fifth edition, Oxford, p. 985-992
- Alexandre, J. A. A., (1998). "Enquadramento jurídico dos incêndios florestais em Portugal", Instituto de Estudos Geográficos da Universidade de Coimbra, p. 73-78
- Bahia Filho, (1983). "Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fracção argila de Latossolos do Planalto Central". R. Bras. Ci. Solo, p. 221-226.
- Barrow, N. J. (1983). "On the reversibility of phosphate sorption by soils". Journal of Soil Science 34, 751-758.
- César S., (1998). "Biologia", Editora Saraiva, p. 121-123.
- Correia A. A. D., (1991). "Bioquímica nos solos nas pastagens e forragens", Fundação Calouste Gulbenkian, 3ª edição, p.39-56, p. 110-111.
- Correia, S. (1989). "Noções básicas de defesa da floresta contra incêndios". DGF, Lisboa, p. 54-58.
- Costa J. B., (1991). "Caracterização e constituição do solo", Fundação Calouste Gulbenkian, 4ª edição, Lisboa, p. 14-21.
- Gama M. A. P., (2002). "Dinâmica do fósforo em solos submetido a sistemas de preparo alternativos ao de corte e queima no nordeste paraense", Universidade de São Paulo, p. 33-41.
- Ketterings Q. M., (2003). "Soil phosphorus availability after slash-and-burn fires of different intensities in rubber agroforests in Sumatra, Indonesia", Agriculture, Ecosystems and Environment, 92, p. 37-48
- Lima D. L. D., (2007). "Caracterização da matéria orgânica de solos sujeitos a diferentes fertilizantes", Departamento de Química da Universidade de Aveiro, p. 21-23.
- Litton C. M. (2003). "Effect of wildfire on soil physical and chemical properties in a *Nothofagus glauca* forest, Chile", Revista Chilena de Historia Natural, 76, p. 529-542.
- Marchi G, (2001), "Interacções de aniões orgânicos e inorgânicos de carga variável", Lavras, UFLA, p. 75.

- McGechan M. B., Lewis D. R., (2002). "Sorption of Phosphorus by Soil, Part 1: Principles, Equations and Models", *Biosystems Engineering* 82, p. 1–24.
- Mendonça, J.F.B (2006). Solo: substrato da vida. Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia. Brasília, DF (Brasil), p. 32-48.
- Odum, E. (1997). "Fundamentos de Ecologia", Fundação Calouste Gulbenkian 5ª edição, Lisboa, p. 43-45.
- Oliveira, C. (2009). "Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*)", Universidade Federal de Sergipe, p. 4.
- Pelayo O. G., (2006). "Hydrological properties of a Mediterranean soil burned with different fire intensities", *Catena* 68, p. 186-193.
- Pritchett W & R Fisher (1987). "Properties and management of forest soil". Second edition. John Wiley and Sons, Inc., New York, New York, USA. 494 pp.
- Raij, B. van. (1991). "Fertilidade do solo e adubação", Piracicaba, Ceres, p. 343
- Romanyà J., (1993). "Effects of slash burning on soil phosphorus fractions and sorption and desorption of phosphorus", *Forest Ecology and Management*, 65, p. 89-103
- Shaoqing C., (2010). "Effects of fire disturbance on the soil physical and chemical properties and vegetation of *Pinus massoniana* forest in south subtropical area", *Acta Ecologica Sinica*, 30, p. 184–189
- Sharpley A. N., (1995). "Soil phosphorus dynamics: agronomic and environmental impacts" *Ecological Engineering* 5, p. 261-279.
- Shengrui W., (2006). "Effects of particle size, organic matter and ionic strength on the phosphate sorption in different trophic lake sediments", *Journal of Hazardous Materials* A128, p. 95-105.
- Sjösten A.& Blomqvist S., (1997). "Influence of phosphate concentration and reaction temperature when using the molybdenum blue method for determination of phosphate water", *Wat. Res.*, 7, p. 1818-1823.

Souza R. F., (2006). “Liming and organic fertilizer: influence on phosphorus adsorption in soils” R. Bras. Ci. Solo, 30, p. 975-983.

Souza J. S. I., Peixoto A. M., Toledo F. F., (1995). “Enciclopédia agrícola brasileira, Volume 2”, Editora da Universidade de S. Paulo, p. 60-63.

Sodré F. F., (2001). “Applicability of adsorption models to the study of copper behaviour in clayey soils” Quim. Nova, 3, p. 324-330.

Thomas, A. D., (1993). Fires effects on soil, hydrology and nutrient loss - a review paper, Aveiro-Swansea Erosion Bulletin, 3, p. 23-45.

Trabaud, L. (1992). “Les Feux de Forêt, mécanismes, comportement e environnement.” France-Selection, Aubervilliers, p. 12-13.

Vizcaíno E. F., Ramirez, J., S. (1997). “Soil properties and nutrient relations in burned and unburned Mediterranean-climate scrublands of Baja California, Mexico” *Acta Ecologica*, 18, p. 503-517.

Wang Y., (2009). “Adsorption of phosphorus on sediments from the Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions”, *Journal of Hazardous Materials* 162, p. 92-98

Wetzel, R. (1993). “Limnologia”, Fundação Calouste Gulbenkian, 2ª edição, Lisboa, p. 307-318.

ISO 11265:1994. “Soil quality, Determination of the specific electrical conductivity”.

ISO 1770:1981, “Solid-stem general purpose thermometers”.

ISO 3696:1987, “Water for analytical laboratory use – Specification and test methods”.

ISO 11464:2006, “Soil quality – Pretreatment of samples for physicochemical analyses”.

EN500082-1, “Solid Sample Module SSM-5000A for TOC-V Series Total Organic Carbon Analyzers User Manual (For TOC-Control V Ver.2)”.

Anexo

Anexo I

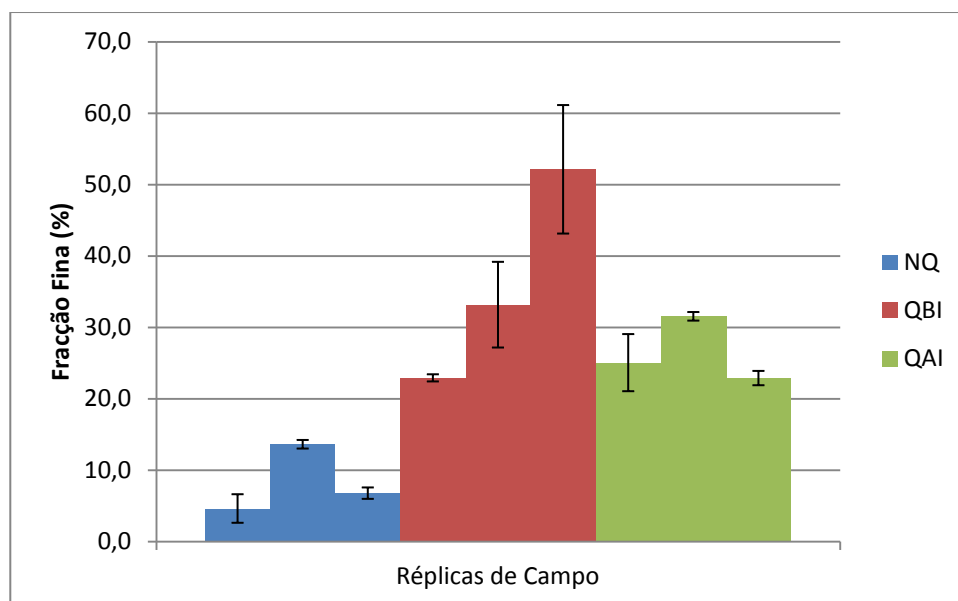


Figura 1 - Valores médios de fracção fina (%) e os desvios correspondentes às réplicas de campo.

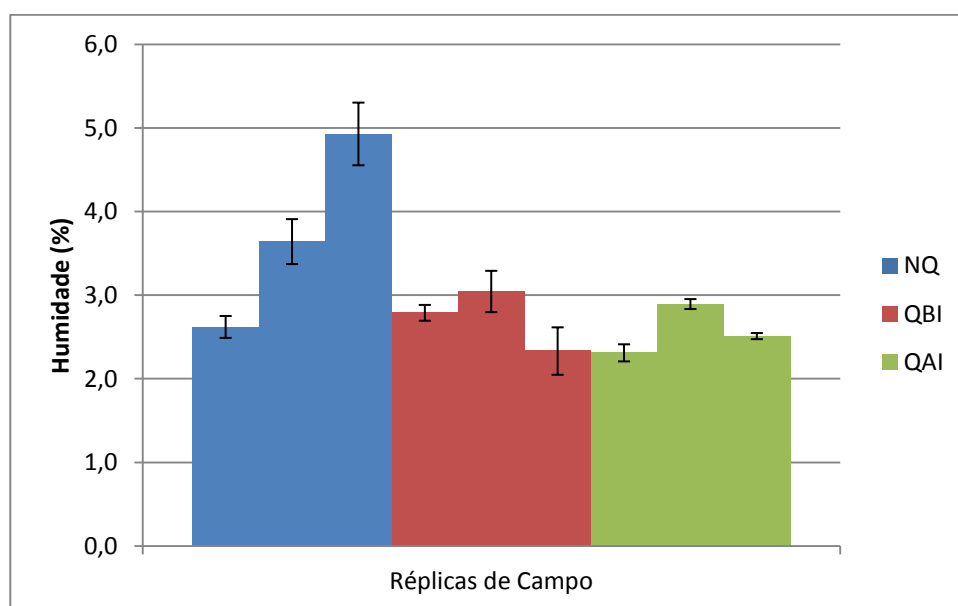


Figura 2 - Valores médios de humidade (%) e os desvios correspondentes às réplicas de campo.

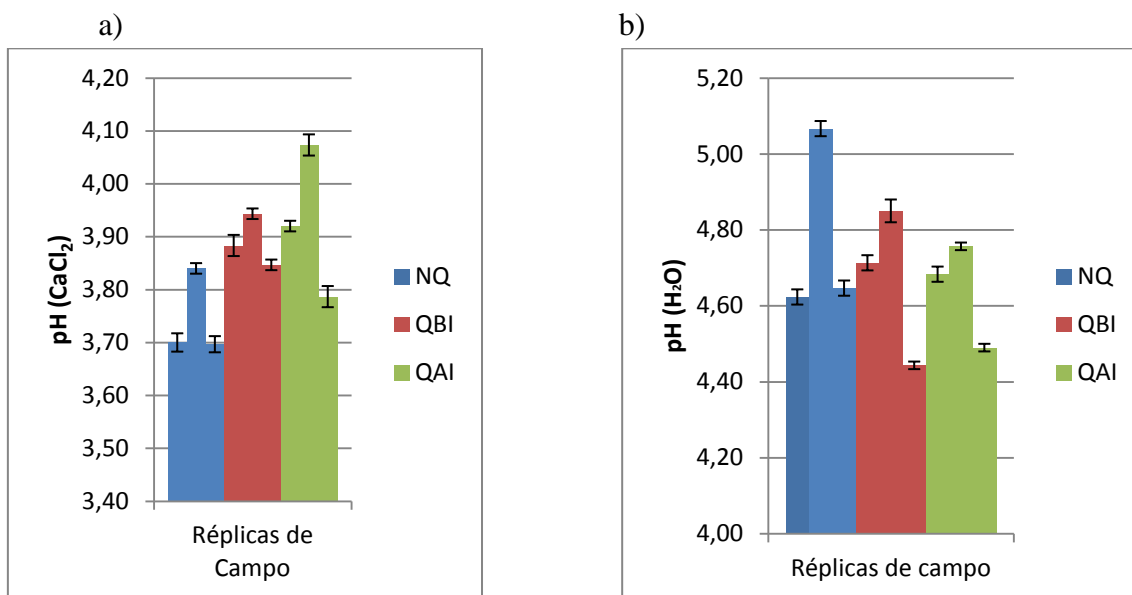


Figura 3 - Valores médios de pH e os desvios correspondentes às réplicas de campo. a) pH (em CaCl₂) b) pH (em H₂O)

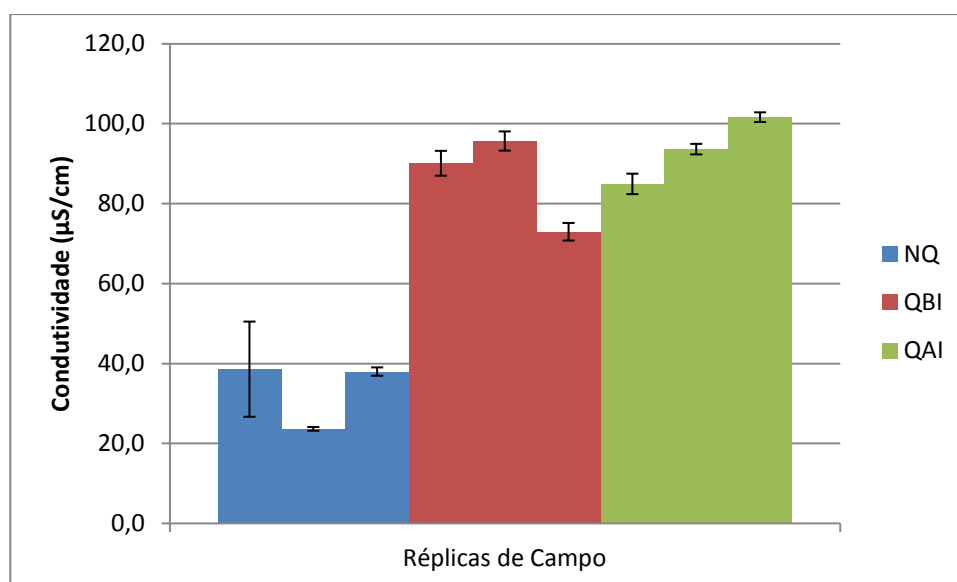


Figura 4 - Valores médios de condutividade (μS/cm) e os desvios correspondentes às réplicas de campo.

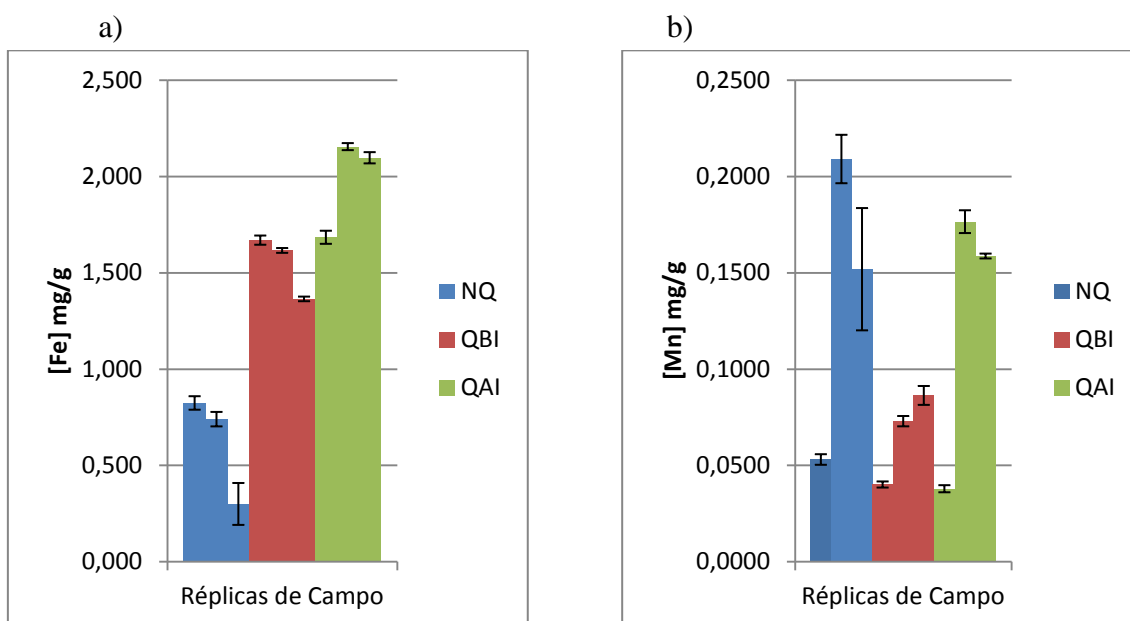
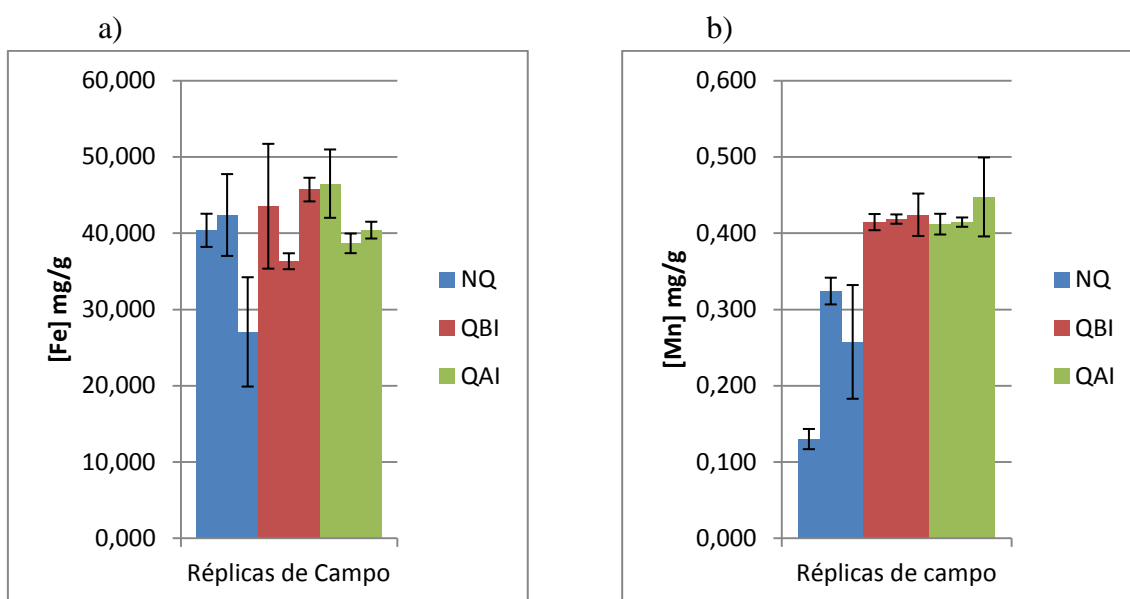


Figura 5 - Valores médios das concentrações e os desvios correspondentes às réplicas de campo dos óxidos de: a) Fe b) Mn



c)

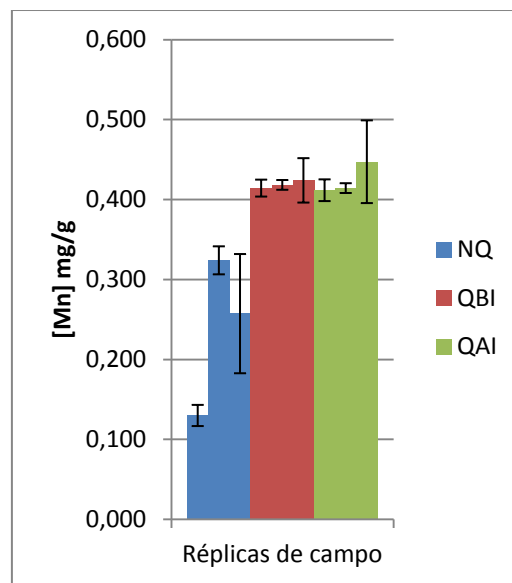


Figura 6 - Valores médios das concentrações totais e os desvios correspondentes às réplicas de campo de: a) Al b) Fe c) Mn

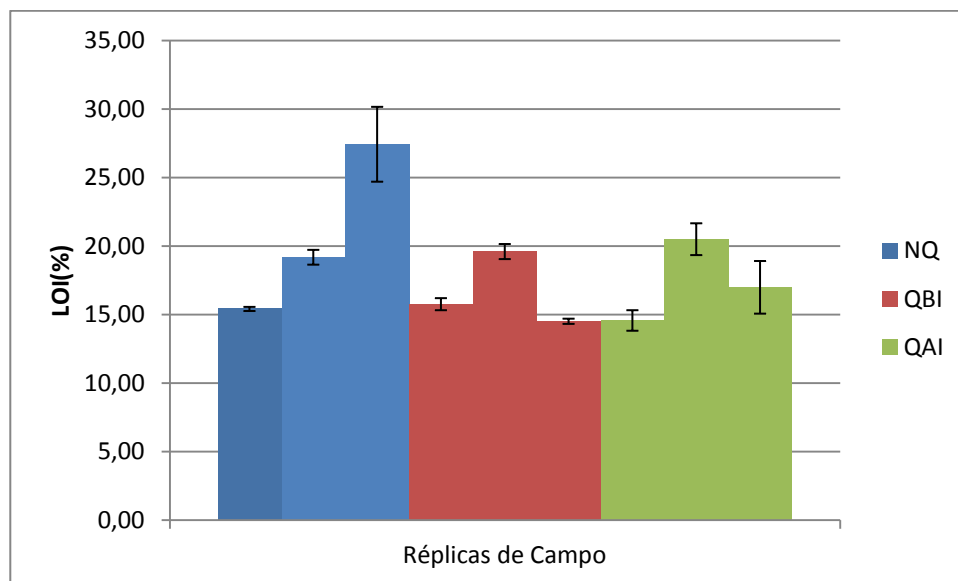


Figura 7 - Valores médios de LOI (%) e os desvios correspondentes às réplicas de campo.

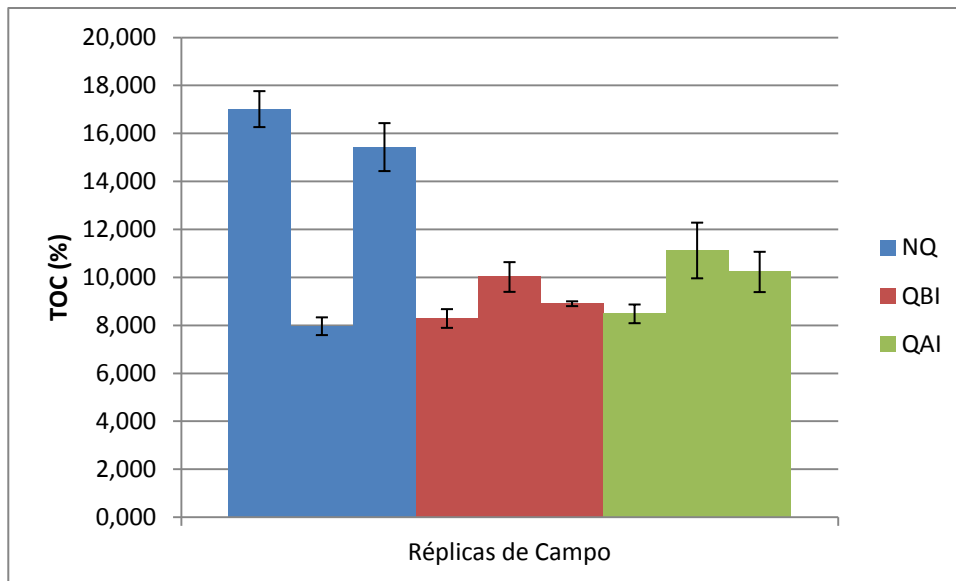


Figura 8 - Valores médios do TOC (%) e os desvios correspondentes às réplicas de campo.